Über die Konstitution des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn und homologe Verbindungen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Franz Flessa aus Coburg.

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. August 1905.

Nürnberg 1905.
Buchdruckerei C. Flessa, Nürnberg.

Über die Konstitution des Dianilido–μ–cyanhydrobenzoïn und homologe Verbindungen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde
eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Franz Flessa aus Coburg.

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. August 1905.

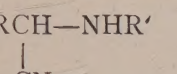
Nürnberg 1905.
Buchdruckerei C. Flessa, Nürnberg.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

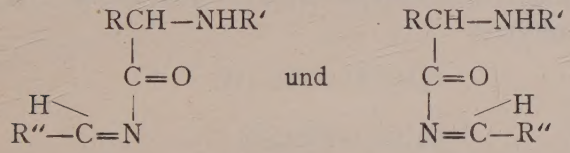
Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. G. Schultz, sowie Herrn Privatdozent Dr. G Rohde, auf dessen Veranlassung die Arbeit entstand, für die mir erteilten freundlichen Ratschläge und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

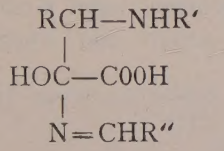
Vor längerer Zeit haben W. v. Miller und Plöchl gefunden[1]), dass Nitrile der allgemeinen Form



wie sie durch Addition von Blausäure an Schiffsche Basen der Konstitution RCH=NR' erhalten werden können, sich durch alkoholisches Aetzkali mit Aldehyden in Reaktion bringen lassen. Es entstehen hierbei der Regel nach[2]) zwei isomere Verbindungen, für die die genannten Autoren folgende Konstitutionsformeln aufgestellt haben:



Einer dritten als Nebenprodukt auftretenden Verbindung, welche den Charakter einer Säure besitzt, erteilten W. v. Miller und Plöchl die Konstitution:



[1]) W. v. Miller u. Plöchl, Ber. (1896) 29, 1732 u. Ber. (1898) 31, 2699.

[2]) Ueber Ausnahmen vgl. J. Hamburger, Ber. 31, 2716 u. W. Kollegorski ebenda.

Die von W. v. Miller und Plöchl aufgefundene Reaktion erwies sich einer sehr allgemeinen Anwendung fähig[3]) und es erschien daher nicht unwahrscheinlich, dass auch Ketone in gleicher Art mit Nitrilen der obigen Form in Reaktion gebracht werden könnten. Auf Anregung des Herrn Privatdocenten Dr. G. Rohde unternahm es V. Rhomberg im hiesigen Laboratorium, festzustellen, ob die Reaktion tatsächlich nach dieser Richtung ausdehnbar sei. Bei seinen Versuchen, Hydrocyanbenzylidenanilin[4])

$$C_6H_5CH-NHC_6H_5$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad CN$$

mit Acetophenon und Benzophenon in Reaktion zu bringen, entstand jedoch in jedem Fall derselbe weisse über 200° schmelzende Körper; es zeigte sich also, dass dieser das Einwirkungsprodukt von alkoholischem Aetzkali auf Hydrocyanbenzylidenanilin ist, während das angewandte Keton überhaupt nicht an der Reaktion teilnimmt.

Für den durch Einwirkung von Aetzkali auf Hydrocyanbenzylidenanilin entstehenden Körper hat Rhomberg die Konstitutionsformel:

$$C_6H_5CH-NHC_6H_5$$
$$\quad\quad|$$
$$C_6H_5C-NHC_6H_5$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad CN$$

aufgestellt und begründet dieselbe hauptsächlich durch die Tatsache, dass der Körper beim Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Anilin und Phenol, bezw. beim Er-

---

[3]) Bei ungesättigten Aldehyden versagt dieselbe; vgl. W. v. Miller u. Plöchl, Ber. (1898) 31, 2718.

[4]) Cech, Ber. 11, 246.

Tiemann u. Piest Ber. 15, 2028 (Phenylanilidoessigsäurenitril) W. v. Miller u. Plöchl Ber. 25, 2020 (Benzylidenanilinnitril).

Sachs u. Goldmann, Ber. 35, 3319 (Cyanobenzylanilin).

hitzen über den Schmelzpunkt in reichlicher Menge Blausäure abspaltet und neben Benzylidenanilin Benzildianil

$$C_6H_5C{=}NC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5C{=}NC_6H_5$$

ergibt.

Wenn auch hierdurch, sowie durch die weiter von Rhomberg ermittelte Tatsache, dass der von ihm entdeckte Körper eine Dinitrosoverbindung zu geben vermag, die obige Formel gut gestützt erscheint, so war es doch wünschenswert, dieselbe noch weiter sicher zu stellen.

Aus diesem Grunde habe ich mich auf Anregung des Herrn Privatdocenten Dr. G. Rohde zunächst noch einmal eingehend mit dem Rhombergschen Körper selbst beschäftigt und hauptsächlich danach gestrebt, seine Molekulargrösse zu bestimmen und eine seine Konstitution beweisende Synthese zu finden. Des weiteren habe ich die schon von Rhomberg konstatierte Verallgemeinerungsfähigkeit seiner Reaktion näher studiert und eine grössere Anzahl Nitrile vom Typus des Hydrocyanbenzylidenanilins in die dem Rhombergschen Körper entsprechenden Verbindungen übergeführt.

Untersuchungen über die Bildungsbedingungen des Rhombergschen Körpers bei seiner Entstehung aus Hydrocyanbenzylidenanilin und alkoholischem Kali.

Bei der Einwirkung von Aetzkali auf Hydrocyanbenzylidenanilin scheint nach den verschiedenen Reaktionsprodukten, die hierbei erhalten werden können[5]), die Menge des Aetzkalis, die Dauer der Einwirkung und die Temperatur von grossem Einfluss zu sein.

Rhomberg hat den von ihm entdeckten Körper erhalten, indem er Hydrocyanbenzylidenanilin (50 gr) und Aetzkali (12 gr) in alkoholischer Lösung $1^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler kochte und die Reaktionsflüssigkeit dann mehrere Tage stehen liess. Die Ausbeute betrug unter diesen Bedingungen etwas über 30% vom Gewicht des angewandten Nitrils. Wie schon Rhomberg selbst fand, zersetzt sich aber das von ihm entdeckte Produkt beim Kochen mit alkoholischem Kali ziemlich rasch.

Ich versuchte daher die Reaktion bei Zimmertemperatur durchzuführen und erhielt dabei in der Tat bessere Ausbeuten.

Für die Bemessung der Mengen des anzuwendenden Alkalis schien es mir wichtig, dass der Rhombergsche Körper seiner Zusammensetzung nach in der Weise entstanden gedacht werden kann, dass ein Teil des angewandten Hydrocyanbenzylidenanilins durch das Aetzkali in Benzylidenanilin zurückverwandelt wird und dieses sich mit einer

[5]) Vgl. Rhomberg, Inaug.-Dissertation S. 37,
Bruhn, Ber. 31, 2701 und
Tiemann u. Piest, Ber. 15, (1882) 2030.

äquimolekularen Menge des unveränderten Nitrils vereinigt. Macht man diese Annahme, so wird die Bildung des Rhombergschen Körpers durch die Gleichung:

$$2\ C_6H_5CH(CN)—NHC_6H_5 + KHO =$$

$$C_6H_5CH(CN)—NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5C(CN)—NHC_6H_5 + KCN + H_2O$$

ausgedrückt und es wäre also zur Durchführung der Reaktion nur so viel Aetzkali nötig, als der Hälfte der im Ausgangsprodukt enthaltenen Blausäure entspricht.

Ich konnte nun feststellen, dass bei sonst gleichen Bedingungen die Einhaltung dieser Menge Alkali tatsächlich die besten Ausbeuten an Rhombergschen Körper ergibt und erzielte bei Vermeidung von Erwärmung und Anwendung von nur so viel Alkohol als nötig ist, die reagierenden Substanzen zu einem dünnen Brei anzurühren, Ausbeuten bis zu 75% der theoretisch möglichen Menge. Wendet man eine kleinere Menge Alkali an, so bleibt ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert. Nimmt man mehr Alkali, so wird die Ausbeute dadurch beeinträchtigt, dass Benzylidenanilin und reichliche Mengen schmieriger Produkte neben Rhombergschen Körper auftreten.

Eine erprobte Vorschrift für die Darstellung des Rhombergschen Körpers unter Anwendung von Aetzkali ist die folgende:

100 gr fein zerriebenes Hydrocyanbenzylidenanilin werden in einem dickwandigen Kolben mit 200 gr 96procentigem Alkohol 2—3 Stunden auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt und während dieser Zeit in 3—4 Portionen mit einer erkalteten Lösung von 13 gr Aetzkali in möglichst wenig Wasser versetzt. Am andern Tag ist der dünnflüssige Kolbeninhalt dickbreiig oder zuweilen auch

unbeweglich geworden und bleibt nun 8 Tage verkorkt stehen. Nach dieser Zeit wird der ganze Gefässinhalt auf eine Nutsche gebracht und stark abgesaugt. Hierauf wird mit Alkohol, dann zur Entfernung des Alkalis zunächst mit kaltem dann mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich noch mehrmals heisser Alkohol aufgefüllt, um das Produkt leichter trocken zu erhalten. Das Waschen mit kochend heissem Wasser muss unter fortwährendem Aufrühren des Reaktionsproduktes so lange fortgesetzt werden, bis der Ablauf nicht mehr alkalisch reagiert.

Das so erhaltene amorphe, weisse Produkt (ungefähr 70 gr) ist schon sehr rein. Aus Essigester oder Benzol krystallisiert bildet es schöne unter dem Mikroskop einheitlich erscheinende Nadeln, die mässig rasch erhitzt gegen 218° schmolzen. Rhomberg gibt dem gegenüber den Schmelzpunkt seines Produktes zu 211° an. Doch liegt dies wohl daran, dass er dasselbe bei der Schmelzpunktbestimmung langsamer erhitzte, wodurch der Schmelzpunkt in der Tat bedeutend niedriger gefunden wird. Bei Ausführung einer Elementaranalyse mit einem Produkt, das aus Essigester krystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet war, konnte ich Rhombergs Resultate bestätigen.

0,1993 gr Substanz lieferten 0,1131 gr Wasser und 0,6082 gr Kohlensäure.

0,1764 gr Substanz ergaben 19,2 ccm Stickstoff bei b = 711 mm und t = 19° [6]).

Daher gefunden für H 6,27 %, C 83,24 % und N 11,28 %.

Berechnet für $C_{27}H_{23}N_3$: H 5,92 %, C 83,29 %, N 10,79 %.

[6]) Beim Verbrennen des Rhombergschen Körpers und anderer blausäurehaltiger Verbindungen mit CuO wurden stets einige Zehntel Procent Stickstoff zu wenig gefunden. Man kann als Ursache dieser Erscheinung die Bildung von Kupfercyanür vermuten, das erst bei hellrotglut an der Luft sich verändert (Handw. Buch III, 1220), denn die Verbrennung mit Blei-chromat, das später für alle Verbrennungen verwendet wurde, gab normale Resultate.

Statt mit Hilfe von alkoholischem Kali kann man den Rhombergschen Körper auch unter Anwendung von Na-alkoholat erhalten. Als beispielsweise eine Lösung von 10 gr Hydrocyanbenzylidenanilin in Alkohol, die bei gewöhnlicher Temperatur bereitet worden war, mit der erkalteten Lösung von 0,5 gr Natrium in abs. Alkohol längere Zeit stehen gelassen wurde, bildete sich ein weisser Niederschlag, der der Hauptsache nach aus Rhombergschen Körper bestand. Gegenüber der Methode mit Aetzkali bedeutet jedoch die Anwendung von Na-alkoholat keine Verbesserung, da die Ausbeute (ungefähr 5 gr) geringer ist und das Rohprodukt durch einen gelben Körper verunreinigt wird, der, nur durch anhaltendes Waschen mit Aether entfernt werden kann. Ausser diesen Produkten entstehen bei der Anwendung von Na-alkoholat noch Cyannatrium und Benzylidenanilin. Man darf also hieraus schliessen, dass die Bildung von Rhombergschen Körper unter dem Einfluss von Na-alkoholat ebenso erfolgt, wie dies bei Anwendung von Aetzkali der Fall ist.

Charakterisierung des Rhombergschen Körpers durch Ueberführung in Benzildianil.

Eine zur Charakterisierung des Rhombergschen Körpers besonders geeignete Reaktion, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit immer wieder verwendet wurde und deren Ausführung ich deshalb kurz mitteile, ist die Umwandlung des Rhombergschen Körpers in Benzildianil.

Diese, die Grundlage der von Rhomberg aufgestellten Konstitutionsformel bildende Reaktion findet statt, wenn die Verbindung auf ihren Schmelzpunkt erhitzt oder mit hochsiedenden Lösungsmitteln gekocht wird. Die Reaktion verläuft unter Abspaltung von Blausäure und wird, wenn man den Rhombergschen Körper als Dianilidocyanhydrobenzoïn (Hydrocyanbenzoïnanilanilid) (s. S. 33) auffasst, durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH-NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6HC-NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CN \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5C=NC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5C=NC_6H_5 \end{array} + HCN + H_2$$

wiedergegeben[7]). Zu ihrer Durchführung erhitzt man nach meinen Erfahrungen den Rhombergschen Körper am besten

[7]) Als erstes Produkt müsste aus dem Rhombergschen Körper durch Blausäureabspaltung die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH-NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5C=NC_6H_5 \end{array}$$

entstehen. Wie aber schon Lachowicz bei der Bildung von Benzildianil aus Benzoinanilid und Anilin beobachtete (vgl. W. M. (1893) 14.283), geht jene Verbindung bei höheren Temperaturen durch den Luftsauerstoff sofort in das Benzilderivat über.

in einem Reagenzglas mit ungefähr der gleichen Menge Phenol bis zum Kochen. Hierbei wird der weisse Körper unter Gelbwerden der Flüssigkeit gelöst und es tritt Abspaltung von Blausäure ein, die so reichlich entwickelt wird, dass sich trotz der Gegenwart des Phenols ihr Geruch stark bemerkbar macht. Das Erhitzen wird fortgesetzt bis keine Blausäure mehr nachweisbar ist (2—3 Min.) und nach dem Abkühlen die Lösung mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterlässt nach mehrmaligem Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Waschen mit Wasser beim Verdunsten einen gelben schmierigen Rückstand, der mit Methylalkohol verrieben, einen festen gelben Körper gibt. Löst man diesen durch Kochen mit Methylalkohol, so fällt beim Erkalten schön krystallisiert das bei 142° schmelzende Benzildianil aus.

Die Verwandlung des Rhombergschen Körpers in Benzildianil ist keine Reaktion mit quantitativem Verlauf. Sie liess sich auch nicht glatt gestalten, als Mittel angewendet wurden, die wie HgO, Ag_2O, PbO_2 und Na_2O_2, gleichzeitig Blausäure abspaltend und oxydierend wirken sollten.

Ermittelung der Molekulargrösse des Rhombergschen Körpers.

Für die Ermittelung der Molekulargrösse des Rhombergschen Körpers kann wegen seiner Eigenschaften nur die Siedepunktsmethode in Betracht kommen. Versuche, die Rhomberg in dieser Richtung angestellt hatte, waren aber sämtlich gescheitert, da die angewandten üblichen Lösungsmittel das Produkt entweder in zu geringem Grade lösen oder infolge ihres hohen Siedepunktes zersetzend wirken.

Ich habe nun nochmals nach passenden Lösungsmitteln gesucht und schliesslich gefunden, dass Pyridin für die Molekulargewichtsbestimmung geeignet ist.

Pyridin, das zum ersten Male William Ross Innes[8]) als Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode benutzte, löst bei seiner Siedetemperatur ungefähr 20 Procent Rhombergschen Körper. Beim Erkalten erhält man eine krystallinische Ausscheidung, die unter dem Mikroskop schöne Nadeln von demselben Aussehen, wie die Krystalle aus Essigester und Benzol erkennen lässt, aber um etwa 2—3° tiefer schmilzt. Der im Pyridin gelöst bleibende Anteil kann durch Alkohol gefällt werden und schmilzt ebenfalls etwas tiefer als das ursprüngliche Produkt. Durch Umkrystallisieren aus Essigester wird der Schmelzpunkt der Verbindung wieder auf seine ursprüngliche Höhe gebracht. Da das siedende Pyridin bei längerer Dauer in geringem Grade zersetzend auf den Rhombergschen Körper einwirkt, wie sich das auch durch eine schwache Gelbfärbung bei längerem Erhitzen kund gibt, so kann die Ursache für den etwas tieferen Schmelzpunkt des aus Pyridin krystallisierten Produktes in einer spurweisen Zersetzung gesucht werden. Sollte daher eine Molekulargewichtsbestimmung mit Pyridin als Lösungsmittel Aussicht auf gute Resultate haben, so musste ich längeres Kochen des Pyridins vermeiden und wählte daher, statt der Methode von Beckmann, die Methode von Landsberger[9]), die sich, wie ich fand, auch für höher siedende Lösungsmittel ganz gut eignet. Als einziger Unterschied macht sich im Verlauf einer Bestimmung nur die etwas langsamer als sonst erfolgende Einstellung des Thermometers bemerkbar. Immerhin beträgt die Dauer einer Bestimmung vom Einleiten des Pyridin-Dampfes bis zur Einstellung auf die Siedetemperatur auch hier nur 8—9 Minuten.

Ich habe im ganzen 4 Bestimmungen des Rhombergschen

---

[8]) J. Chem. Soc. London 79, 261—266.
Referat, Centralblatt 1901, I. 357 u. 557.

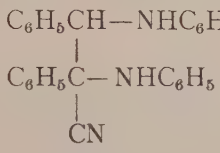
[9]) Landsberger, Ber. (1898) 31. 458. Zeitschr. anorg. Ch. (1898) 17, 422.

Körpers in chemisch reinen Pyridin ausgeführt und folgende Zahlen erhalten:

382, 413, 403, 399.

	I.	II.	III.	IV.
Substanz	1,49 gr	1,43 gr	2,66 gr	1,92 gr
Lösungsmittel	23,67 „	27,7 „	25,77 „	24,93 „
Siedepunktserhöhung	0,49°	0,37°	0,76°	0,57°

Der nach der angenommenen Konstitutionsformel



, $C_{27}H_{23}N_3$

berechnete Wert ist 389.

Da selbst der ungünstigste Wert 413 erst eine Abweichung von 6 % zeigt, so geben die gefundenen Zahlen einen genügenden Hinweis, dass die Molekülgrösse des Rhombergschen Körpers tatsächlich seiner Konstitutionsformel entspricht.

Synthesen des Rhombergschen Körpers.

I.

Versuche, den durch Einwirkung von Aetzkali auf Hydrocyanbenzylidenanilin erhaltenen weissen Körper vom Schmelzpunkt 218° auf einem die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5C{-}NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CN \end{array}$$

sicher begründenden Wege darzustellen, hatte schon V. Rhomberg unternommen, war aber hierbei nicht zum Ziele gelangt.

Zunächst hatte Rhomberg versucht, sein Produkt durch Anlagerung von Blausäure an einen von Lachowicz aus Benzoin und salzsaurem Anilin erhaltenen Körper darzustellen, dem Lachowicz die Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5C = NC_6H_5 \end{array}$$

zuerteilt hatte[10]). Dieser Versuch musste indessen scheitern, da Arbeiten von Japp und Murray[11]) mit Sicherheit ergeben haben, dass die Verbindung von Lachowicz nicht die angegebene Zusammensetzung besitzt, sondern Diphenylindol ist.

[10]) W. Monatshefte (1893) 14, 281.

[11]) Japp und Murray Ber. (1893) 26, 2638.

Eine zweite von Rhomberg versuchte Synthese seines Körpers gründet sich auf die schon früher erwähnte Annahme, dass derselbe der additionellen Vereinigung von einem Molekül Benzylidenanilin und einem Molekül Hydrocyanbenzylidenanilin im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \\ \quad + \\ C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CN \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5C{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CN \end{array}$$

seine Entstehung verdankt. Als aber Rhomberg versuchte, diese Synthese zu verwirklichen, indem er molekulare Mengen von Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin in alkoholisch-alkalischer Lösung in Reaktion brachte, erhielt er das eine Mal das von Bruhn[12]) beschriebene Säureanid

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ O{=}C{-}N{=}CHC_6H_5 \end{array} ,$$

das andere Mal, bei Anwendung von weniger Alkali, zwar eine gewisse Menge des gewünschten Produktes, aber nicht mehr als wenn er Hydrocyanbenzylidenanilin allein angewandt hätte.

Trotz dieses wenig befriedigenden Resultates habe ich die Synthese des Rhombergschen Körpers auf diesem Wege nochmals in Angriff genommen, weil die Entstehung desselben aus Hydrocyanbenzylidenanilin, wenn ihm die Konstitution zukommt, die Rhomberg annimmt, in anderer Weise nicht wohl gedeutet werden konnte. Nach mehreren erfolglosen Versuchen, bei denen ich teils ohne Condensationsmittel, teils unter Anwendung organischer Condensationsmittel, wie Piperidin und Diaethylamin, arbeitete, gelangte ich auch wirklich zum Ziel. Der Weg, auf dem dasselbe erreicht wurde, bestand darin, dass ich auf molekulare Mengen

[12]) Bruhn, Ber. (1898) 31 pg. 2699.

von Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin Cyankalium einwirken liess.

Um auf diese Weise den Rhombergschen Körper frei von schwer zu trennenden Nebenprodukten zu erhalten, arbeitet man folgendermassen:

5 gr Hydrocyanbenzylidenanilin und 4,5 gr Benzylidenanilin werden mit 3 gr Cyankalium innig verrieben und nach Zusatz von ungefähr 30 gr 96procentigem Alkohol in einem Kolben eine Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach achttägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (höhere Temperatur und vollkommene Lösung der Reagenzien begünstigen die Reaktion nicht) ist die Flüssigkeit im Kolben gelbrot geworden; gleichzeitig hat sich der vom Alkohol nicht gelöste Teil vermehrt und sein Aussehen geändert. Der Kolbeninhalt wird nun auf einen Saugtrichter gebracht, abgesaugt und durch Nachwaschen mit etwas Alkohol von färbenden Bestandteilen befreit. Zur Entfernung des Cyankaliums wäscht man mit Wasser und kocht mit Alkohol aus, in dem der Rhombergsche Körper fast unlöslich ist. Zum Schluss krystallisiert man aus Essigester um und erhält so ein Produkt, welches sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als vollkommen einheitlich erweist (Nadeln) und mit reinem Rhombergschen Körper anderer Herkunft vollkommen übereinstimmend schmilzt.

Um das erhaltene Produkt noch weiter mit dem Rhombergschen Körper zu identifizieren, kann man dasselbe in das bei 142° schmelzende Benzildianil oder in das bei 129° schmelzende Dinitrosoderivat überführen. In beiden Fällen ergibt sich vollkommene Uebereinstimmung mit dem Rhombergschen Körper.

Bei der Analyse gab das über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Produkt folgende Resultate:

0,1662 gr Substanz lieferten 0,0944 gr Wasser und 0,5062 gr Kohlensäure.

0,1150 gr Substanz gaben 11,5 ccm Stickstoff (t = 21°, b = 727 mm).

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{28}N_3$
H = 6,32 %	H = 5,92 %
C = 83,09 %	C = 83,29 %
N = 10,87 %	N = 10,79 %

Die Ausbeute, an mit Alkohol ausgekochtem, lufttrockenem Produkt betrug 7—8 gr; bei anderen Versuchen, die mit 10 gr Hydrocyanbenzylidenanilin 9 gr Schiffscher Base und 5 gr KCN, ausgeführt worden waren, 16 gr.

Nach diesen Versuchen war noch wissenswert, wie Cyankalium auf jeden der beiden Komponenten allein einwirkt und es wurde gefunden, dass Hydrocyanbenzylidenanilin unter denselben Bedingungen wie sie bei der eben beschriebenen Synthese angewendet wurden, durch Cyankalium keine Veränderung erleidet, während Benzylidenanilin hierbei teilweise in den Rhombergschen Körper umgewandelt wird (5 gr Benzylidenanlin und 3 gr Cyankalium lieferten beispielsweise 2 gr Rhombergschen Körper). Da Cyankalium bei Gegenwart von Wasser infolge hydrolytischer Dissociation befähigt ist, an Verbindungen mit Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindungen Blausäure anzulagern — zuweilen sogar in glatt verlaufender Reaktion —[13]), erklärt sich die Bildung des Rhombergschen Körpers in diesem Falle wohl so, dass ein Teil des Benzylidenanilins unter Addition von Blausäure in Hydrocyanbenzylidenanilin übergeführt worden ist und letzteres dann mit unverändertem Benzylidenanilin zu Rhombergschen Körper zusammengetreten ist. Gestützt wird diese Ansicht hauptsächlich dadurch, dass, wenn Hydrocyanbenzylidenanilin von vorherein in einer der Theorie entsprechenden Menge zur Verfügung steht, die Ausbeute an Rhombergschen Körper ungefähr doppelt so gross wird.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Benzylidenanilin war mir noch aus einem anderen Grunde interessant. Die Schiffschen Basen sind in vielen ihrer Reaktionen den

[13]) Geigy D.R.P. 115 169, Friedländer VI, 574.

Aldehyden sehr ähnlich[14]). Würden die aus aromatischen Aldehyden dargestellten Basen dieser Art einer Reaktion fähig sein, die der Bildung des Benzoins, aus Benzaldehyd entspricht, so müsste aus dem Benzylidenanilin eine Verbindung erhalten werden, die ihrer Konstitution nach Rhombergscher Körper minus Blausäure ist.

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH{=}O \\ + \\ C_6H_5CH{=}O \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5CH{-}OH \\ | \\ C_6H_5C{=}O \end{array}$$

bezw.

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \\ + \\ C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5C{=}NC_6H_5 \end{array}$$

W. v. Miller und Plöchl haben im Laufe ihrer Untersuchungen über die Schiffschen Basen auch diese Reaktion zu verwirklichen gesucht[15]). Sie erhielten jedoch bei anhaltendem Kochen von Schiffschen Basen und Cyankalium in Alkohol nicht die erwarteten benzoïnartigen Verbindungen, sondern die in der Einleitung erwähnten Produkte, die sie später mit besserer Ausbeute, aus den entsprechenden Nitrilen durch Addition von Aldehyden an dieselben dargestellt haben. Durch eine Aenderung der Versuchsbedingungen glaube ich nun meinerseits diese Reaktion verwirklicht zu haben.

Wird ein inniges Gemisch von zwei Teilen Benzylidenanilin und einem Teil Cyankalium mit wenig absol. Alkohol versetzt und eine Stunde kräftig geschüttelt, so entsteht, wenn man das Gemisch 3—4 Wochen sich selbst überlässt, eine reichliche Menge eines in Alkohol schwer löslichen, gelben Produktes. Mit Wasser und Alkohol durchgewaschen und sodann aus Alkohol, Essigester, Pyridin oder Benzol umkrystallisiert gibt, dieses Produkt eine Krystallisation, die unter dem Mikroskop sehr schön zwei Körper erkennen

[14]) W. v. Miller u. Plöchl Ber. (1892) 25, 2020; 27, 1298 u. 29, 1729.
[15]) W. v. Miller u. Plöchl Ber. (1896) 29, 1729.

lässt, nämlich weisse Nadeln und derbe gelbe Krystalle. Die weissen Nadeln sind Rhombergscher Körper, der sich rein erhalten lässt, wenn man die Mischkrystallisation aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert. Den gelben Körper halte ich für die gewünschte benzoïnartige Verbindung von der Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH—NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5C=NC_6H_5 \end{array}$$

Seine Trennung vom Rhombergschen Körper ist mir allerdings bisher nicht in befriedigender Weise gelungen, da die Löslichkeitsverhältnisse beider Verbindungen fast die gleichen sind, und der gelbe Körper die Eigenschaft besitzt, schon beim Umkrystallisieren in der Kälte ganz oder teilweise in Benzildianil überzugehen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5C=NC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5C=NC_6H_5 \end{array}$$

Die Erfahrungen, die ich bei meinen Versuchen, den gelben Körper zu gewinnen, gemacht habe, sind die folgenden:

Beim Umkrystallisieren der ursprünglichen Mischkrystallisation aus Alkohol oder Essigester erhält man anfangs den Rhombergschen Körper allein. Sodann fällt die Hauptmenge des Gelösten als Gemisch aus. Bisweilen kommt es uns vor, dass bei der Krystallisation die Individuen des gelben Körpers etwas grösser ausfallen, so dass man dieselben auslesen oder abschlemmen kann. Indem ich so verfuhr, gewann ich in einem Fall aus einer aus Essigester erhaltenen Krystallisation ein Präparat, das gegen 200° schmolz, in einem andern Fall aus einer aus Pyridin erhaltenen Krystallisation ein Präparat, das zwischen 140 und 195° schmolz. Versuche, aus diesen Produkten reinere Verbindungen zu erzielen, waren ohne Erfolg, da hierbei, wie ich schon erwähnte, Benzildianil entsteht. Gerade aus dem Umstand, dass schliesslich diese Verbindung gebildet

wird, darf man aber wohl schliessen, dass in dem ursprünglichen Produkt das Benzoïnanilanilid der Form:

$$C_6H_5CH—NHC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5C=NC_6H_5$$

vorliegt, das aus zwei Molekülen Benzylidenanilin im Sinne der Benzoïncondensation der aromatischen Aldehyde entstanden ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dass in dem gelben Körper das Benzoïnanilanilid vorliegt, wird noch dadurch erhöht, dass auch Schwab[16]) in einem speziellen Fall, mit Orthooxybenzylidenanilin (der Base aus Salicylaldehyd und Anilin) die Benzoïncondensation tatsächlich ausführte und so die Möglichkeit dieser Reaktion bewies. (Die Bedingungen, unter denen Schwab mit Erfolg arbeitete, lassen aber aus Benzylidenanilin nur Rhombergschen Körper entstehen.)

Der leichte Uebergang einer Benzoïnverbindung in ein Benzilderivat, schon durch den Sauerstoff der Luft, ist ebenfalls bereits früher beobachtet worden. Als Lachowicz[17]) das Benzoïnanilid

$$C_6H_5CH—NHC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5C=O$$

in einem offenen Kolben mit Anilin erhitzte, erhielt er nicht

$$C_6H_5CH—NHC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5C=NC_6H_5$$

sondern Benzildianil:

$$C_6H_5C=NC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5C=NC_6H_5$$

Auch beim Schmelzen des Rhombergschen Körpers müsste zunächst das obenstehende Benzoïnderivat entstehen,

[16]) Schwab Ber. (1901) 34, 822—840.

[17]) Lachowicz, Wiener Monatshefte (1893) 14, 283.

man erhält aber, und wohl auch in diesem Falle infolge jener leichten Oxydierbarkeit, Benzildianil.

Der Umstand, dass zwei Moleküle Benzylidenanilin unter dem Einfluss von Cyankalium offenbar im Sinne einer Benzoïncondensation zusammentreten können, scheint mir nun ebenfalls in hohem Grade die oben ausgesprochene Ansicht zu stützen, dass die Bildung des Rhombergschen Körpers aus Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \\ \quad + \\ C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CN \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5C{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CN \end{array}$$

erfolgt. Vergleicht man den Mechanismus der Reaktionen, so findet man, dass dieser genau derselbe ist. Besonders klar tritt dies hervor, wenn man die Gleichungen, die jene Reaktionen wiedergeben, neben einander stellt.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{=}O \\ \quad + \\ C_6H_5CH{=}O \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5CH{-}OH \\ \quad | \\ C_6H_5C{=}O \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \\ \quad + \\ C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5C{=}NC_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \\ \quad + \\ C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CN \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5C{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CN \end{array}$$

II.

Wie schon oben erwähnt wurde, hat Rhomberg versucht, das von ihm entdeckte Produkt vom Schmelz-

punkt 218° (211°) durch Anlagerung von Blausäure an Benzoïnanilanilid:

$$C_6H_5CH—NHC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5C=NC_6H_5$$

darzustellen. Da jedoch das von Lachowicz als Benzoïnanilanilid angesprochene Produkt gar nicht diese Verbindung war, sondern Diphenylindol, so konnten diese Versuche nicht zum Ziel führen.

Es scheint nun aber auch möglich, den Rhombergschen Körper in der Weise darzustellen, dass man Benzoïn- oder Desylanilid:[18])

$$C_6H_5CH—NHC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5C=O$$

durch Anlagerung von Blausäure in das Cyanhydrin:

$$C_6H_5CH—NHC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5C—OH$$
$$|$$
$$CN$$

überführt[19]) und dieses dann nach Analogie von Condensationen, welche Tiemann[20]) ausgeführt hat, mit Anilin condensiert:

---

[18]) Bischler u. Fireman Ber. (1893) 26, 1337.

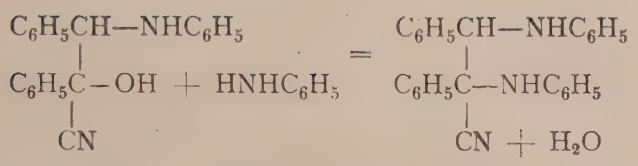
[19]) Dieses Cyanhydrin ist schon von Strauss Ber. (1892) 25 2069) erhalten worden. Da indessen damals das Benzoïnanilid entsprechend der Ansicht von Voigt (J. f. pr. Ch. (1886) 34, 2) noch für Anilbenzoïn

$$C_6H_5CH—OH$$
$$|$$
$$C_6H_5C=NC_6H_5$$

galt, so hielt Strauss das Cyanhydrin für das Blausäureadditionsprodukt der Form:

$$C_6H_5CH—OH$$
$$|$$
$$C_6H_5C—NHC_6H_5$$
$$|$$
$$CN$$

[20]) Tiemann Ber. (1882) 15, 2028.



Ich habe daher versucht, die Synthese des Rhombergschen Körpers auf diesem Wege zu verwirklichen.

Zur Darstellung des Benzoïn- oder Desylanilids verfährt man nach meinen Erfahrungen am besten in der Weise, dass man 10 gr Benzoïn und 5 gr Anilin, oder auch die doppelten Mengen in einem Einschlussrohr 1 Stunde auf 180—200° erhitzt. Wird dann der zähflüssige Rohrinhalt, über dem sich das Reaktionswasser angesammelt hat, mit etwas Alkohol verrührt, so entsteht ein gelber Brei, von dem der Alkohol, der kleine Mengen unverbrauchtes Anilin enthält, abgesaugt werden kann. In kochendem Alkohol gelöst, krystallisiert das Produkt beim Erkalten in derben, gelben Nadeln, die bei 97° schmelzen. Ich habe so immer ein schönes Produkt in ziemlich quantitativer Ausbeute erhalten. Bei Wasserbadtemperatur muss man, um einen quantitativen Verlauf der Reaktion zu erreichen, 6 Stunden und länger erhitzen. In jedem Fall aber ist es nötig, im Einschlussrohr zu arbeiten, da sonst auch bei hohen Temperaturen keine Einwirkung stattfindet.

Meine Versuche, aus Benzoïnanilid Rhombergschen Körper zu erhalten, waren lange Zeit ohne Erfolg und zwar gleich erfolglos, ob ich von dem fertig gebildeten Cyanhydrin des Benzoïnanilids ausging, oder Blausäure und Anilin gleichzeitig auf Benzoïnanilid einwirken liess. Anfangs arbeitete ich bei Zimmertemperatur teils mit nascierender, teils mit absoluter Blausäure, dann im Einschlussrohr bei 100° und 120°. Höhere Temperaturen sind nicht anwendbar, da das Cyanhydrin des Benzoïnanilids und besonders die Blausäure in diesem Falle zur Zersetzung neigt. Als Lösungsmittel wurden absolute Blausäure, Anilin und auch indifferente Flüssigkeiten, wie Alkohol und Aether, angewandt,

aber in allen Fällen erhielt ich immer nur, falls die Blausäure sich nicht zersetzt hatte, die unveränderten Ausgangsprodukte.

Erfolgreich gestalteten sich meine Versuche, als ich zur Anwendung von Condensationsmitteln schritt, und zwar erhielt ich den Rhombergschen Körper zum ersten Mal mit wasserfreiem Chlorzink als Condensationsmittel.

Die Einzelheiten des betreffenden Versuches sind die folgenden:

3 gr Benzoïnanilid wurden mit absol. Blausäure (10 ccm) im Einschlussrohr in einem hohen Wasserbad 1 Stunde erhitzt. Beim Erkalten schied sich unter der Blausäure ein gelbes Oel ab, in dem offenbar das Cyanhydrin des Benzoïnanilids vorliegt, da der nämliche Körper von Strauss[21]) zu einem Säureamid verseift werden konnte und in der Folge gefunden wurde, dass das Produkt beim Stehen an der Luft mehr oder minder rasch Benzoïnanilid zurückbildet.

Zu dem Rohrinhalt wurde etwas über 1 gr Anilin und eine kleine Menge Zinkchlorid gegeben, wobei ein weisser Niederschlag entstand, der sich auch bildete als Zinkchlorid zu einer Lösung von Anilin in absoluter Blausäure gegeben wurde und daher wohl eine Doppelverbindung von Zinkchlorid und Anilin ist. Das wieder geschlossene Rohr wurde dann eine Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt.

Durch das Erhitzen hatte der Niederschlag im Rohr sein Aussehen geändert und sich vermehrt. Die Farbe der darüber stehenden Blausäure war etwas dunkler geworden.

Der Rohrinhalt wurde von der Blausäure durch Abdunsten befreit, und der Rückstand in gelinder Wärme mit Alkohol digeriert. Anilin und unverändertes Benzoïnanilid (Schmp. 97°) gingen hierbei in Lösung, der weisse Niederschlag blieb zurück. Er wurde zunächst mit Alkohol und Aether gewaschen und sodann zur Entfernung des Chlorzinks und einer in Wasser unlöslichen anorganischen Zinkverbindung, welche wahrscheinlich Zinkoxychlorid war, mit verdünnter warmer Salzsäure ausgezogen. Das so erhaltene

[21]) Strauss (1892) Ber. 25, 2069.

Produkt war in heissem Essigester löslich und fiel beim Erkalten in Krystallen, die unter dem Mikroskop, wie die des auf andere Weise hergestellten Rhombergschen Körpers aussahen. Auch in allen anderen Eigenschaften und Reaktionen erwies sich das Produkt mit der von Rhomberg dargestellten Verbindung identisch. Die Ausbeute betrug 1 gr.

Durch weitere Versuche konnte ich dann noch feststellen, dass es nicht unbedingt nötig ist, von dem fertig gebildeten Benzoïnanilidcyanhydrin auszugehen, sondern dass die beabsichtigte Verbindung auch entsteht, wenn man Benzoïnanilid, Anilin und Zinkchlorid mit überschüssiger absol. Blausäure im kochenden Wasserbad unter Druck erhitzt. Die Erscheinungen sind hierbei ziemlich dieselben, die Ausbeute aber etwas geringer.

Um zu zeigen, dass bei der eben beschriebenen Synthese nicht etwa durch das Zinkchlorid entstandene Zersetzungsprodukte des Benzoinanilids den Rhombergschen Körper aufbauen, sondern dass ausser Blausäure auch Anilin auf Benzoïnanilid einwirken muss, wurde letzteres unter sonst gleichen Bedingungen mit Blausäure und Zinkchlorid allein behandelt.

Benzoïnanilid wurde durch Erhitzen mit überschüssiger absoluter Blausäure im Druckrohr in Cyanhydrin verwandelt, zu dem Rohrinhalt wasserfreies Chlorzink gegeben und nach neuerlichem Zuschmelzen des Rohres, eine Stunde im siedenden Wasser erhitzt. Während des Erhitzens wurde das Rohr mit einem Tuch umwickelt, öfter herausgenommen und angesehen, wobei deutlich wahrgenommen werden konnte, dass sich neben dem Chlorzink ein weisser Niederschlag bildete, der sich allmählich vermehrte. Nach Beendigung des Erhitzens und Erkalten des Rohres wurde dasselbe geöffnet, die Blausäure weggedunstet und der Rohrinhalt mit heissem Alkohol behandelt. Der weisse Niederschlag blieb hierbei ungelöst. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisierte unverändertes Benzoïnanilid.

Das in Alkohol unlösliche weisse Produkt enthielt

ausser Zinkchlorid wiederum die in Wasser unlösliche Zinkverbindung. Beim Kochen mit Wasser wurde es gelb und war dann bis auf die Zinkverbindung in Alkohol löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierten beim Erkalten gelbe, bei 97° schmelzende Nadeln. Das in Lösung gegangene Produkt war also Benzoinanilid. Wäscht man das ursprüngliche weisse Produkt mit verdünnter Salzsäure, so bleibt nur eine weisse organische Substanz (Schmp. 200°) zurück, die mit heissem Wasser unter Bildung von Benzoïnanilid gelb wird und nichts anderes ist, wie salzsaures Benzoïnanilid, das nach meinen Erfahrungen nicht, wie Lachowicz angibt, bei 185°, sondern bei 203° schmilzt.

Hieraus geht hervor, dass bei der Einwirkung von Blausäure und $Zn\,Cl_2$ auf Benzoïnanilid sich lediglich salzsaures Benzoïnanilid gebildet hatte. Rhombergscher Körper entsteht also unter diesen Bedingungen nicht.

Es war nun zwar schon festgestellt, dass bei Einwirkung von Anilin und Blausäure auf Benzoïnanilid Rhombergscher Körper entsteht, da jedoch die Menge desselben (25% der theoretisch möglichen Menge und weniger) nur eine geringe ist, so habe ich weiterhin versucht, durch Anwendung anderer Condensationsmittel die Ausbeute zu erhöhen.

Erheblich glatter gestaltete sich die Synthese des Rhombergschen Körpers aus Benzoïnanilid, als ich statt des Chlorzinks salzsaures Anilin als Condensationsmittel anwandte.

10 gr Benzoïnanilid und 5 gr salzsaures Anilin wurden fein zerkleinert und gut gemischt in einem Einschlussrohr mit ungefähr 15 ccm absol. Blausäure und 5 gr Anilin versetzt und sodann in einem hohen siedenden Wasserbad erhitzt. Nach ungefähr 15 Min. trat Lösung des Benzoïnanilids und des Anilinsalzes ein[22]) und nach weiteren 15 Min. begann die Abscheidung eines deutlich krystallinischen

[22]) Um in dieser Zeit vollständige Lösung und hierdurch gleichmässige Mischung der Reagenzien zu erreichen, ist es nötig, das Rohr einige Male aus dem Wasserbad herauszunehmen und zu schütteln.

Niederschlages, der nach $1^1/_2$ bis 2stündigem Erhitzen das ganze Rohr bis an die Oberfläche der Flüssigkeit erfüllte. Nach dem Verdunsten der Blausäure wurde der Rohrinhalt mit heissem Alkohol versetzt, der hierbei ungelöst bleibende weisse Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und heissem Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Produkt erwies sich als schon fast richtig schmelzender Rhombergscher Körper, der alle für diese Verbindung charakteristischen Eigenschaften zeigte.

Die Analyse eines zweimal aus Essigester umkrystallisierten und über Schwefelsäure in Vakuum getrockneten Produktes gab folgende Zahlen:

0,1207 gr Substanz lieferten 0,0718 gr H_2O und 0,3801 gr Kohlensäure.

0,1207 gr Substanz lieferten 12,6 ccm Stickstoff bei b = 725 mm und t = 17°.

Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{23}N_3$
N = 11,51%	N = 10,79%
H = 6,32%	H = 5,92%
C = 83,03%	C = 83,29%

Die Ausbeute an lufttrockenem Produkt betrug 8 gr, bei Wiederholung des Versuches zuweilen bis 9 gr.

Um festzustellen, was für Nebenprodukte bei der Anwendung von salzsaurem Anilin entstehen, habe ich das alkoholische Filtrat vom Rhombergschen Körper untersucht.

Der Rückstand desselben bestand aus einer braunen schmierigen Masse, in der sich Krystalle von salzsaurem Anilin eingebettet befanden, und freies Anilin nachweisbar war. Um dieses zu entfernen, versetzte ich den ganzen Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Aether. Beim Schütteln ging alles in Lösung. Die wässrige Flüssigkeitsschicht enthielt dann alles Anilin und liess, von der aetherischen Lösung getrennt, deutlich den Geruch nach Benzaldehyd erkennen. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine harzige Masse, aus der mit Alkohol, Benzol, Essigester kein krystallisiertes Produkt erhalten werden

konnte. Löst man hingegen in kochendem Ligroin, so scheidet sich zwar beim Erkalten ein Teil der schmierigen Masse als solche wieder ab, aber nach einiger Zeit bilden sich auch Krystalle, die man mechanisch von der nicht krystallisierten Ausscheidung trennen kann. Wiederholt man dies öfter, so erhält man noch mehrmals Krystallisationen, die aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 97° geben und ihrem Aussehen und Verhalten nach unverändertes Benzoïnanilid sind. In einem Fall waren unter den gelben Nadeln des Benzoïnanilids weisse Nadeln, von denen einige herausgelesen werden konnten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 85°. Hiernach und nach der Eigenschaft beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Geruch nach Benzaldehyd zu entwickeln, könnte das Produkt Hydrocyanbenzylidenanilin sein. Die Anwesenheit dieses Körpers und der Geruch nach Benzaldehyd in der wässrigen salzsauren Flüssigkeit, würde darauf hindeuten, dass neben der Bildung des Rhombergschen Körpers in geringem Umfang eine Spaltung des Anilbenzoïns in Benzaldehyd und Benzylidenanilin stattfindet. Letzteres bildet bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff sofort Hydrocyanbenzylidenanilin.

Salzsaures Anilin als Condensationsmittel lässt den Rhombergschen Körper aus Anilinbenzoïn, Anilin und Blausäure zwar reichlich entstehen, doch steht die Ausbeute noch weit unter der theoretisch möglichen Menge. Es wurde daher eine Erhöhung der Ausbeute durch Aenderung der angewandten Menge von salzsaurem Anilin versucht. Ich musste aber erfahren, dass mit einer geringeren Menge als der bei dem beschriebenen Versuch angewandten kleinere Ausbeuten entstehen, während durch Vermehrung des Condensationsmittels das Resultat nicht merklich beeinflusst wird.

Günstigere Erfolge erzielte ich, als ich später, um den grossen Verbrauch an wasserfreier Blausäure bei meinen Versuchen einzuschränken, einen Teil der letzteren, nämlich

soweit sie als Lösungsmittel gedient hatte, durch absoluten Alkohol ersetzte und ohne Aenderung der sonstigen Bedingungen auf je 5 gr Benzoïnanilid 3 gr Anilin, 2—3 ccm Blausäure und 15 ccm absoluten Alkohol anwandte. Die Ausbeute an Rhombergschen Körper steigerte sich dann bis auf 85% der Theorie.

Eine weitere Variation, die ich später noch ausführte, bestand darin, dass ich direkt auf Benzoïn absolute Blausäure, Anilin und salzsaures Anilin einwirken liess. Die Abänderung, bei der man tatsächlich ebenfalls den Rhombergschen Körper erhält, wenn auch langsamer und in nicht so guter Ausbeute wie nach den vorher beschriebenen Versuchen, war dadurch veranlasst worden, dass bei der Darstellung der dem Rhombergschen Körper homologen Verbindungen in einem Falle das dem Benzoïnanilid entsprechende Derivat des Benzoïns in gut charakterisierter Form nicht zu erhalten war. Auch bei diesem summarischen Verfahren lässt sich übrigens mit Vorteil ein Teil der Blausäure durch absoluten Alkohol ersetzen.

Rationelle Bezeichnung des Rhombergschen Körpers.

Durch den Aufbau des Rhombergschen Körpers aus Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin und die weitere Synthese desselben aus Benzoïnanilid, Blausäure und Anilin, erscheint die Auffassung des Rhombergschen Körpers als Verbindung der Form:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH-NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5C-NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CN \end{array}$$

nunmehr derart gestützt, dass ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung nicht wohl mehr möglich ist.

Hiernach kann also der Rhombergsche Körper als Dianilidohydrobenzoïn:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH—NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH—NHC_6H_5 \end{array}$$

definiert werden, in welchem der Wasserstoff einer Methingruppe durch die Cyangruppe ersetzt ist. Eine bezügliche rationelle Bezeichnung wäre deshalb: Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn[23]).

Seiner Entstehung aus Benzoïnanilid zufolge könnte man ihn ferner Benzoïnanilidanilidonitril nennen.

Endlich könnte man bei der Wahl eines Namens seine Beziehung zu dem Benzoïnanilanilid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH—NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5C=NC_6H_5 \end{array}$$

durch die Bezeichnung Hydrocyanbenzoïnanilanilid zum Ausdruck bringen.

Aus Gründen des Wohlklanges empfiehlt sich von diesen drei Namen der erste. Neben der Bezeichnung „Rhombergscher Körper" werde ich daher im folgenden die Bezeichnung: Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn gebrauchen.

Spaltung des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïns durch Kaliumpermanganat.

Uebereinstimmend mit der Tatsache, dass das Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn aus Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin aufgebaut werden kann, lässt es sich umgekehrt auch wieder in diese Komponenten spalten. Ich

[23]) Das Zeichen „μ" vor Cyan bedeutet, dass die Cyangruppe an einem Methinkohlenstoffatom des Hydrobenzoïns haftet.

fand diese Reaktion, als ich versuchte, im Rhombergschen Körper die Gruppe:

$$\begin{array}{l} -\mathrm{CH}-\mathrm{NH}- \\ \quad | \end{array}$$

mittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton zu der Gruppe — C = N — zu oxydieren, analog wie Sachs und Goldmann[24]) Nitrile der Form $\begin{array}{l} \mathrm{RCH}-\mathrm{NHR'} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{CN} \end{array}$ zu Cyanazomethinverbindungen oxydiert haben:

$$\begin{array}{l} \mathrm{RCH}-\mathrm{NHR'} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{CN} \end{array} + \mathrm{O} = \begin{array}{l} \mathrm{RC}=\mathrm{NR'} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{CN} \end{array} + \mathrm{H_2O}.$$

Anstatt die Verbindung

$$\begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5C}=\mathrm{NC_6H_5} \\ \quad | \\ \mathrm{C_6H_5C}-\mathrm{NHC_6H_5} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{CN} \end{array}$$

zu geben, zerfiel hierbei aber der Rhombergsche Körper unter dem Einfluss von Kaliumpermanganat in Benzylidenanilin und Phenyl-μ-cyanazomethinphenyl:

$$\begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5CH}-\mathrm{NHC_6H_5} \\ \quad | \\ \mathrm{C_6H_5C}-\mathrm{NHC_6H_5} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{CN} \end{array} + \mathrm{O} = \begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5CH}=\mathrm{NC_6H_5} \\ \quad + \\ \mathrm{C_6H_5C}=\mathrm{NC_6H_5} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{CN} \end{array} + \mathrm{H_2O}$$

Da nun Phenyl-μ-cyanazomethinphenyl, wie Sachs und Goldmann gefunden haben, das Einwirkungsprodukt von Kaliumpermanganat auf Hydrocyanbenzylidenanilin

$$\begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5CH}-\mathrm{NHC_6H_5} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{CN} \end{array} + \mathrm{O} = \begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5C}=\mathrm{NC_6H_5} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{CN} \end{array}$$

ist, so zeigt obiger Zerfall, dass der Rhombergsche Körper

[24]) Sachs und Goldmann Ber. (1902) 35, 3319 u. f.

aus Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin aufgebaut ist.

Die Reaktion ist eben so glatt durchführbar wie die Oxydationen, die Sachs und Goldmann ausgeführt haben. Wendet man die berechnete Menge des Oxydationsmittels an, so wird die Permanganatlösung vollständig verbraucht, die Flüssigkeit wird gelb und der Niederschlag von MnO_2 enthält sämtliches Kaliumhydroxyd, so dass ich bei einem Versuch, bei dem es mir gleichzeitig darauf ankam, das Mengenverhältnis von Benzylidenanilin und Phenyl-μ-cyanazomethinphenyl nach Möglichkeit festzustellen, schliesslich auf folgende Art arbeiten konnte:

Zu einer Suspension von 10 gr Rhombergschem Körper in Aceton, die am Rückflusskühler erwärmt wurde, liess ich durch einen Tropftrichter allmählich 2,7 gr Kaliumpermanganat in 150 gr Aceton fliessen. Der Braunstein-Niederschlag wurde filtriert und zur Entfernung des noch anhängenden Reaktionsproduktes dreimal mit Aceton ausgekocht. Die so erhaltenen Acetonlösungen wurden zu dem Filtrat gegeben und die Hauptmenge des Acetons abdestilliert. Der Rückstand gab in Wasser gegossen ein gelbes Oel, das kühl gestellt am andern Tag erstarrt war. Der gelbe Krystallkuchen wurde in Methylalkohol (20 ccm) gelöst. Beim Erkalten krystallisierten in schönen, intensiv gelben, schmalen Blättchen, 2,7 gr des bei 72° schmelzenden Phenyl-μ-cyanazomethinphenyls aus. Versucht man durch Eindampfen weiterhin Phenyl-μ-cyanazomethinphenyl abzuscheiden, so erhält man unter Umständen noch eine ganz geringe Menge desselben, dann aber fällt immer nur ein gelbes Oel aus.

Vorversuche hatten ergeben, dass dieses Oel nach einiger Zeit erstarrt und dann deutlich erkennbar aus den intensiv gelben Blättchen der Azomethinverbindung und Krystallen eines blassgelben Körpers besteht. Kleine Mengen des letzteren konnten mechanisch getrennt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 50°. Mit verdünnter

Schwefelsäure gibt das Produkt in der Kälte Geruch nach Benzaldehyd. Da ferner mit absol. Blausäure aus ihm eine weisse gegen 85° schmelzende Verbindung entsteht, ist sicher festgestellt, dass Benzylidenanilin vorliegt.

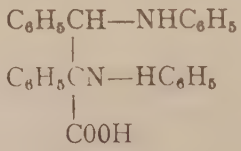
Durch Umkrystallisieren kann das Gemisch von Benzylidenanilin und Phenyl-μ-cyanazomethinphenyl wegen der wenig abweichenden Löslichkeitsverhältnisse nicht weiter getrennt werden. Um daher Verbindungen zu erhalten, die etwas verschiedenere Löslichkeit besitzen, wurde zur Ueberführung des Benzylidenanilins in Hydrocyanbenzylidenanilin das methylalkoholische Filtrat der Azomethinverbindung mit einigen Tropfen absoluter Blausäure versetzt. Am andern Tag wurde nach Verdunsten des Methylalkohols der Rückstand mit wenig Aethylalkohol in der Hitze gelöst. Nach einiger Zeit krystallisierte in Nadeln Hydrocyanbenzylidenanilin. Durch teilweises Abdestillieren des Alkohols konnte eine weitere Menge im ganzen 3,2 gr Hydrocyanbenzylidenanilin erhalten werden. Dasselbe war zwar noch gelb, zeigte aber schon den richtigen Schmelzpunkt. Rein weiss erhielt ich es durch Umkrystallisieren aus Ligroin.

Aus dem nun noch vorliegenden Gemisch von Phenyl-μ-cyanazomenthinphenyl und Hydrocyanbenzylidenanilin (ein nicht unbeträchtlicher Teil des gesamten Reaktionsproduktes) erhält man durch fraktionierte Krystallisation kein einheitliches Produkt mehr, sondern wie mit unbewaffneten Augen zu erkennen ist, befinden sich neben den Krystallen des Hydrocyanbenzylidenanilins die intensiv gelben Blättchen der Azomethinverbindung. Immerhin zeigen die isolierten Mengen von Phenyl-μ-cyanazomethinphenyl und Hydrocyanbenzylidenanilin, dass das Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat sehr glatt gespalten wird.

Die Nitril-Gruppe im Rhombergschen Körper.

In vorstehendem sind eine Anzahl Spaltungsreaktionen und Synthesen des Rhombergschen Körpers mitgeteilt

worden, welche es unzweifelhaft machen, dass derselbe die Elemente der Blausäure in der nämlichen Weise gebunden enthält, wie das Hydrocyanbenzylidenanilin. Da das letztere ohne Schwierigkeit zur Phenylanilidoessigsäure verseift werden kann, so erschien es möglich, aus dem Rhombergschen Körper die Dianilidohydrobenzoïncarbonsäure der Form:



zu erhalten.

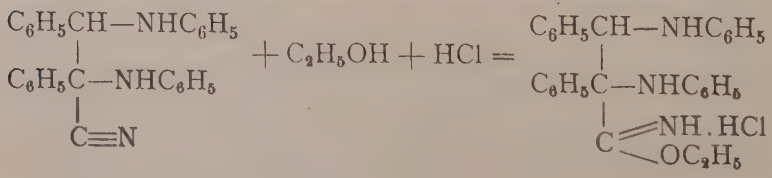
Ich habe daher versucht diese Säure darzustellen. Meine ersten Verseifungsversuche geschahen mit Hilfe von Säuren.

Concentrierte Salzsäure lässt den Rhombergschen Körper auch nach Monate langem Stehen unverändert. Beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Abspaltung von Benzaldehyd ein. Eine Säure oder ein Säureamid konnte aus den Zersetzungsprodukten nicht isoliert werden.

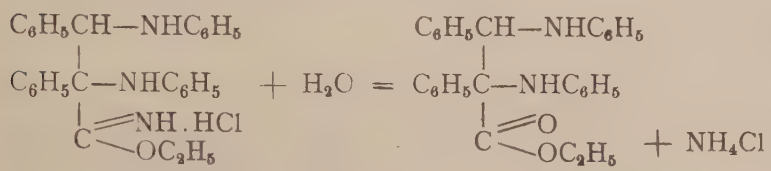
Concentrierte Schwefelsäure löst den Rhombergschen Körper bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich reichlich. Giesst man die Lösung in Wasser, so fällt je nach der Dauer der Einwirkung ein rotgelbes bis rotbraunes Produkt. Gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Aus dem zwischen 50 und 70° schmelzenden Produkt konnte eine krystallisierbare Verbindung aber nicht erhalten werden.

Verdünnte Mineralsäuren wirken beim Kochen unter Abspaltung von Benzaldehyd ein.

Versuche, die Beständigkeit des Rhombergschen Körpers gegen Salzsäure in der Kälte im Sinne der Gleichung:



zur Darstellung eines Imidoaethers[25]) auszunützen und diesen dann durch Einwirkung von Wasser in den Ester der gewünschten Säure überzuführen:



hatten ebenfalls keinen Erfolg, da auch bei wochenlangem Stehen einer mit trockenem Salzsäuregas gesättigten Suspension des Rhombergschen Körpers in der theoretischen Menge absoluten, durch Aether verdünnten Alkohols, eine Einwirkung nicht zu konstatieren war.

Ebenso wenig gelang es das Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd[26]) in das zugehörige Säureamid, bezw. mit Schwefelammonium in das korrespondierende Thioamid überzuführen.

Von alkoholischem Kali wird der Rhombergsche Körper beim Kochen unter Herausnahme von Blausäure und Bildung von Benzylidenanilin gespalten. Alkoholische Natronlauge zersetzt ihn nach sehr langem Kochen ebenfalls, im wasserlöslichen Teil der Zersetzungsprodukte befindet sich aber nur Cyannatrium und keine organische Säure.

Schliesslich habe ich noch versucht, den Rhombergschen Körper durch langes Stehen mit alkoholischem Kali in der Kälte zu verseifen und in diesem Fall neben anderen Produkten tatsächlich eine Säure erhalten. Die Analyse derselben zeigte jedoch, dass die beabsichtigte Verbindung nicht vorliegt. Die erhaltenen Zahlen stimmen auch nicht auf eine Säure, die aus dem Hydrocyanbenzylidenanilin, einem Spaltungsprodukt des Rhombergschen Körpers entstehen müsste. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure (185° unter Zersetzung) liegt jedoch dem Schmelzpunkt der

[25]) Pinner Ber. 16, 353, 1654; Ber. 17, 184, 2002.

[26]) Radzischefsky Ber. 18, 355.

aus Phenylanilidoacetamid durch Kochen mit conc. Salzsäure erhaltenen Carbonsäure so nahe (183° unter Zersetzung), dass trotz den Abweichungen in den Analysenzahlen, beide Säuren vielleicht identisch sind. Eine Wiederholung der Analyse war mir jedoch aus Mangel an Material nicht möglich.

Meine Einzelbeobachtungen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Rhombergschen Körper bei gewöhnlicher Temperatur sind die folgenden:

Drei Wochen, nachdem ich den Rhombergschen Körper in einer Menge von 2 gr der Einwirkung von alkoholischem Kali ausgesetzt hatte, war derselbe vollständig verändert. An seiner Stelle befand sich ein gelber Körper und in geringer Menge ein weisses Produkt. Beide wurden abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Mechanisch von einander getrennt zeigte der gelbe Körper einen Schmelzpunkt von 200°, der weisse einen solchen von gegen 256°. Löst man den gelben Körper in heissem Alkohol, so krystallisiert beim Erkalten hauptsächlich Benzildianil aus, das an seinem Schmelzpunkt (142°) und seiner Krystallform leicht erkannt werden kann. In geringer Menge wurden daneben gelbe Krystalle von anderem Aussehen beobachtet, die aber nicht getrennt werden konnten und wahrscheinlich die oben erwähnte bei 200° schmelzende Verbindung ist. Ich vermute, dass dieses Produkt Benzoïnanilanilid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5C{=}NC_6H_5 \end{array}$$

ist, das durch Abspaltung von Wasserstoff leicht in Benzildianil übergeht. Anscheinend ist es dasselbe Produkt, dem ich früher schon bei der Benzoïncondensation des Benzylidenanilins begegnet war. (Vergl. Seite 20 und 21.)

Beim Versetzen des alkalisch alkoholischen Filtrats vom umgewandelten Rhombergschen Körper mit Wasser, scheidet

sich in reichlicher Menge der schon erwähnte gegen 256° schmelzende Körper aus. Derselbe ist, da er bei längerem Kochen mit Natronlauge nicht Ammoniak abspaltet, anscheinend kein Säureamid und wurde nicht näher untersucht.

Die beim Prozess entstehende Säure befindet sich im Filtrat der vorigen Verbindung. Sie fällt als ein gelbweisser Niederschlag aus, wenn man dieses Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Eine aetherische Lösung der Säure scheidet auf Zusatz von Ligroin mit blossem Auge zu erkennende Krystalle ab, zwischen denen jedoch auch fremde Bestandteile deutlich sichtbar sind. Krystallisiert man die Verbindung aus 50prozentiger Essigsäure um, so erhält man eigentümliche sternförmige Aggregate, die bei weiterem Umkrystallisieren ihre Form nicht ändern. Auch der Schmelzpunkt der Säure ändert sich dann nicht mehr und liegt bei 185°. Das Schmelzen geschieht unter lebhafter Gasentwicklung und vorheriger Sinterung.

Da ich die Säure das erste Mal nur in sehr geringer Menge erhalten hatte, unterwarf ich bei einem zweiten Versuch 20 gr Rhombergschen Körper der Einwirkung von alkoholischem Kali (Menge des Alkalis 15 gr), fand aber, dass bei relativ grossen Mengen noch nach sieben Wochen ein beträchtlicher Teil des Rhombergschen Körpers unverändert war.

Bei der Aufarbeitung, die mir im übrigen dieselben Produkte ergab, wie der vorige Versuch, gewann ich 1 gr rohe Säure. Nach dem Umkrystallisieren, erst aus verdünntem Alkohol und dann noch zweimal aus 50prozentiger Essigsäure war der Schmelzpunkt constant und die Menge der Säure gerade zur Ausführung einer Analyse ausreichend.

0,1018 gr Substanz geben 0,0728 gr Wasser und 0,2824 gr Kohlensäure.

0,0822 gr Substanz lieferten 5,7 ccm Stickstoff bei $t = 25^0$ und $b = 719$ mm.

Gefunden:	Berechnet für	$C_6H_5CH—NHC_6H_5$
H = 7,95 %	H = 5,88 %	|
C = 75,63 %	C = 79,41 %	$C_6H_5C—NHC_6H_5$
N = 7,30 %	N = 6,86 %	|
		COOH

Eine Säure der Form

$$C_6H_5CH—NHC_6H_5$$
$$|$$
$$COOH$$

erfordert die Zahlen:

H = 5,73 %
C = 74,01 %
N = 6,17 %.

Die Imido-Gruppen im Rhombergschen Körper.

Die Einführung von Säureradikalen für die Wasserstoffatome der Imido-Gruppen des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn ist sowohl nach den Erfahrungen Rhombergs[27]) wie nach meinen Erfahrungen nicht möglich. In dieser Beziehung dürfte von Interesse sein, dass Sachs und Goldmann vergeblich versuchten[28]), in dem dem Rhombergschen Körper als Ausgangsmaterial für seine Darstellung nahestehenden Hydrocyanbenzylidenanilin (Cyanobenzylanilin)

$$C_6H_5CH—NHC_6H_5$$
$$|$$
$$CN$$

den Imid-Wasserstoff durch Säureradikale zu ersetzen. Leicht gelingt dagegen, wie schon Rhomberg fand und wie es auch den Erfahrungen von Sachs und Goldmann beim Hydrocyanbenzylidenanilin entspricht, die Einführung zweier Nitroso-Gruppen.

Die Dinotroso-Verbindung wird erhalten, wenn man in eine Suspension des Rhombergschen Körpers in Aether unter

[27]) Rhomberg, Inaugural-Dissertation 1903, München, Seite 28.
[28]) Sachs & Goldmann Ber. 35, 3324.

Kühlung gasförmige salpetrige Säure einleitet. Die Verwadnlung des Rhombergschen Körpers zeigt sich dabei dadurch an, dass die Verbindung eine derbere Beschaffenheit annimmt und aufgerührt sich rascher zu Boden setzt.

Bei der Darstellung grösserer Mengen der letzteren empfiehlt es sich, zur Erzielung guter Ausbeuten mit einer Kältemischung abzukühlen, da sonst mehr oder weniger rotbraune ölige Zersetzungsprodukte gebildet werden, die bei gewöhnlicher Temperatur fast ausschliesslich entstehen. Unter den Nebenprodukten wurde auch ein Körper beobachtet, der beim Verdunsten des Aethers in goldgelben Blättchen krystallisierte und sich durch die Eigenschaft, beim Erhitzen auf etwa 80° heftig zu explodieren, sowie durch schöne Farbenreaktionen mit Aminen und Phenolen als eine Diazoverbindung zu erkennen gab. Seine Anwesenheit ist ebenfalls ein Zeichen für die weitgehende Zersetzung, die der Rhombergsche Körper durch salpetrige Säure erleidet.

Das Einleiten von salpetriger Säure wird am besten unterbrochen, sobald sich eine herausgenommene Probe in Aceton klar auflöst. Die Leichtlöslichkeit der Nitrosoverbindung in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur kann auf diese Weise zur Erkennung des Endes der Reaktion benutzt werden.

Das in Aether unlösliche Rohprodukt, das bei sorgfältigem Arbeiten in einer Ausbeute bis zu 80% vom Gewicht des Rhombergschen Körpers erhalten wird, kann nach Rhombergs Angaben aus Methyl- oder Aethylalkohol umkrystallisiert werden. Schöne Krystallisationen erhält man auch durch Versetzen der Aceton-Lösung mit Alkohol. Je nach dem Mengenverhältnis beider Flüssigkeiten entstehen grosse wohlausgebildete Krystalle oder eine krystallinische Abscheidung, die unter dem Mikroskop dieselben Krystallformen zeigt; zuweilen bilden sich auch Nadeln, die sich durch Umkrystallisieren in Krystalle der andern Form verwandeln lassen und denselben Schmelz-

punkt besitzen. Auch Rhomberg beobachtete schon diesen Dimorphismus.

Die von mir ausgeführte Elementaranalyse bestätigte Rhombergs Resultate.

0,1725 gr Substanz gaben 0,0773 gr Wasser und 0,4589 gr Kohlensäure,

0,1547 gr Substanz gaben bei t = 17°, b = 720 mm, 22,6 ccm Stickstoff.

Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{21}N_5O_2$
H = 4,98 %	H = 4,70 %
C = 72,52 %	C = 72,48 %
N = 16,03 %	N = 15,66 %

Eine Reihe nach Landsberger in Acetonlösung ausgeführter Molekulargewichtsbestimmungen ergab folgende Werte: 462, 475, 463, 454, 444, 479 und 439

Berechnet für $C_{27}H_{21}N_5O_2$: 447.

Substanz:	0,92 gr	1,73 gr	0,92 gr	1,285 gr	1,375 gr	0,848 gr	1,29 gr
Lösungsmittel:	14,4 „	13,7 „	13,76 „	14,85 „	17,69 „	18,5 „	15,37 „
Erhöhung:	0,23°	0,4450°	0,24°	0,32°	0,29°	0,16°	0,325°.

Gegen Alkalien und verdünnte Mineralsäuren ist die Dinitrosoverbindung sehr beständig. Concentrierte Mineralsäuren dagegen und besonders rasch Eisessig bewirken beim Erwärmen[29]) vollständige Zersetzung unter Abspaltung von Stickoxyden und Auftreten gelber oder brauner Oele, die nach Benzaldehyd riechen.

Eine Abspaltung der Nitrosogruppe unter Regenerierung des Rhombergschen Körpers ist mir nicht gelungen. Ebensowenig liess sich die Dinitrosoverbindung durch alkoholische Salzsäure nach Art der Phenylnitrosamine in eine Nitrosoanilinverbindung[30]) umwandeln.

---

[29]) Concentrierte Schwefelsäure schon in der Kälte.

[30]) Ber. 19, 2991.

Homologe des Rhombergschen Körpers.

I.

Diparatoluidocyanhydrobenzoïn.

Die Darstellung einer Verbindung, welche dem aus Hydrocyanbenzylidenanilin und Aetzkali erhaltenen Körper homolog ist, war, wie in der Einleitung erwähnt, schon von Rhomberg durch Kochen von Hydrocyanbenzylidenparatoluidin mit Aetzkali in alkoholischer Lösung ausgeführt worden.

Da bei Anwendung von 12 gr Aetzkali auf 50 gr des Nitrils das von Ch. Rampini[31]) beschriebene Säureamid der Form:

$$C_6H_5CH{-}NHC_6H_4CH_3$$
$$\quad\quad\quad\quad|$$
$$O{=}C{-}N{=}CHC_6H_5$$

entstanden war, wiederholte Rhomberg den Versuch mit ganz wenig Aetzkali und erhielt unter diesen Bedingungen ein Gemisch von zwei Körpern, die sich ihrer geringen Menge wegen nicht trennen liessen. Trotzdem konnte Rhomberg nachweisen, dass in einem dieser beiden Körper die gewünschte Verbindung vorlag, denn beim Ueberschmelzen des Gesamtproduktes spaltete dasselbe Blausäure ab und lieferte eine gelbe Schmelze, aus der sich Benzildiparatolil isolieren liess.

Ich übertrug bei meinen Versuchen die Bedingungen, die sich für die Entstehung des Rhombergschen Körpers aus Hydrocyanbenzylidenanilin und Aetzkali als die günstigsten erwiesen hatten, auf die Darstellung homologer Verbindungen und konnte so eine grössere Anzahl derselben in guter Ausbeute und in einer der Reindarstellung keine Schwierigkeiten bietenden Form erhalten.

Zunächst unterwarf ich das Hydrocyanbenzylidenparatoluidin der Einwirkung von alkoholischem Aetzkali.

[31]) Ch. Rampini Ber. (1896) 29, 1734.

20 gr fein zerriebenes Nitril wurden in 50 gr Alkohol suspendiert und unter allmählicher Zugabe einer Lösung von 3 gr Aetzkali in wenig Wasser 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das gelb gewordene Reaktionsprodukt blieb 8 Tage im verkorkten Gefäss bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und wurde dann auf ein Saugfilter gebracht. Nach dem Waschen mit Alkohol und Wasser erhielt ich so 9,5 gr eines weissen Produktes, das gegen 200° unter Gasentwicklung und Gelbwerden schmolz und aus Essigester krystallisiert unter dem Mikroskop einheitlich aussah. Nach Wiederholung des Umkrystallisierens aus Essigester schmolz die Verbindung constant bei ungefähr 205°.

0,1723 gr des über Schwefelsäure getrockneten Produktes lieferten

0,1076 gr Wasser und 0,5255 gr Kohlensäure. 0,1416 gr gaben 13,9 ccm Stickstoff (t = 23° und b = 714 mm).

Gefunden:	Berechnet für $C_{29}H_{27}N_3$
H = 6,86 %	H = 6,48 %
C = 83,17 %	C = 83,45 %
N = 10,39 %	N = 10,07 %.

Die aus Hydrocyanbenzylidenpara-toluidin und alkoholischem Kali erhaltene Verbindung, die beim Ersatz des Aetzkalis durch Na-alkoholat nicht erhalten wird, zeigt ganz analog Eigenschaften wie der Rhombergsche Körper und geht insbesondere gleich diesem beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, oder beim Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln unter Blausäureabspaltung in die entsprechende Benzilverbindung, das bei 162° schmelzende Benzildi-para-tolil über. Die Reaktion auf die Benzilverbindung wird hier und in allen späteren Fällen ebenfalls am besten durch Kochen mit Phenol, wie dies im einzelnen für den Rhombergschen Körper beschrieben wurde, ausgeführt. Das Benzildipara-tolil ist schon früher von Lachowicz[32]) auf anderem Wege erhalten worden.

[32]) Lachowicz W. M. 14, 289.

Auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen zeigt sich die Para-toluidin-Verbindung dem Rhombergschen Körper sehr ähnlich, doch beobachtet man, dass dieselbe von allen in Betracht kommenden Flüssigkeiten, selbst von Alkohol und Aether etwas reichlicher gelöst wird und eine grössere Krystallisationsfähigkeit besitzt. Aus Essigester erhält man mit dem blossen Auge gut erkennbare weisse Nadeln, die unter dem Mikroskop dasselbe Aussehen wie die Krystalle des Rhombergschen Körpers zeigen.

Nachdem die Reindarstellung des dem Rhombergschen Körper homologen Diparatoluido-μ-cyanhydrobenzoïns gelungen war, erschien es mir vor allem interessant, zu sehen, ob diese Verbindung nach den beiden anderen Bildungsweisen des Rhombergschen Körpers ebenfalls zu erhalten sei und die von mir gefundenen Reaktionen eine allgemeinere Anwendbarkeit zeigen würden.

Zu diesem Zweck habe ich zunächst 5 gr Hydrocyanbenzylidenpara-toluidin und 4,6 gr Benzylidenpara-toluidin mit 3 gr Cyankalium innig verrieben und mit 20 gr Alkohol zwei Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierbei zeigten sich dieselben Erscheinungen, wie sie bei der Darstellung des Rhombergschen Körpers nach dieser Methode auftreten. Nach 8 Tagen (früher verarbeitete Versuche gaben geringere Ausbeuten) wurde der Kolbeninhalt auf ein Saugfilter gebracht und abgesaugt. Nach dem Waschen mit Alkohol und viel Wasser erhielt ich 5 gr eines weissen Produktes, das bei 203° unter Gelbwerden und Gasentwicklung schmolz und alle Eigenschaften des Ditoluidocyanhydrobenzoïns zeigte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren, aus Essigester gab die Verbindung folgende Analysenresultate:

0,1332 gr Substanz gaben 0,0817 gr H_2O und 0,4063 gr CO_2.

0,1376 gr Substanz gaben 13,3 ccm Stickstoff bei $t = 19°$ und $b = 713$ mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{29}H_{27}N_3$:
H = 6,83 %	H = 6,48 %
C = 83,18 %	C = 83,45 %
N = 10,39 %	N = 10,07 %.

Es hatte sich also gezeigt, dass durch Einwirkung von KCN auf Benzylidenpara-toluidin und dessen Hydrocyanverbindung, die dem Rhombergschen Körper homologe para-toluidin-Verbindung erhalten werden kann und ich ging nun dazu über, dieselbe analog der Bildungsweise des Rhombergschen Körpers aus Benzoïnanilid, aus Benzoïnparatoluid, darzustellen.

Das Benzoïnparatoluid[33]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH-NHC_6H_4CH_3 \\ \quad | \\ C_6H_5C=O \end{array}$$

das genau wie das Benzoïnanilid dargestellt werden kann, bildet keine dem Cyanhydrin des Benzoïnanilids entsprechende Verbindung. Beim Erhitzen mit abs. Blausäure im kochenden Wasserbad geht es in Lösung und krystallisiert beim Erkalten in langen gelben Nadeln unverändert aus. Da sich jedoch bei der Darstellung des Rhombergschen Körpers ergeben hatte, dass es nicht nötig ist, von dem fertig gebildeten Cyanhydrin des Benzoïnanilids auszugehen, sondern dass gleichzeitige Einwirkung von Anilin und Blausäure ebenso zum Ziele führt, konnte ich auch hier ein ähnliches Verhalten vermuten und habe 5 gr Benzoïn-p-toluid, 3 gr Para-toluidin und 3 gr salzs. Para-toluidin mit 15 ccm abs. Blausäure im geschlossenen Rohr $1^1/_2$ Stunden bei 100° erhitzt. Nach 30 Minuten begann die Abscheidung eines krystallinischen weissen Niederschlags und die Farbe der Flüssigkeit im Rohr wurde etwas dunkler. Nach dem Verdunsten der Blausäure wurde der Rohrinhalt mit Alkohol auf eine Nutsche gespült, abgesaugt und der Rückstand mit Alkohol und Wasser gewaschen. Das so erhaltene weisse

[33]) Voigt, J. f. pr. Ch. 34, 16
Lachowicz Wiener Monatshefte 14, 288.

Produkt (4 gr) schmilzt gegen 200° unter Gelbwerden und Gasentwicklung. Es wurde zur Reinigung aus Essigester umkrystallisiert und erwies sich dann nach Schmelzpunkt und allen übrigen Eigenschaften als vollkommen identisch mit der dem Rhombergschen Körper homologen Paratoluidin-Verbindung.

Verwendet man statt Benzoïn-p-toluid, Benzoïn als Ausgangsmaterial und setzt dafür die doppelte Menge paratoluidin zu, so wird das Diltoluidocyanhydrobenzoïn ebenfalls erhalten.

Als ich 5 gr Benzoïn, 1 gr salzsaures p-Toluidin und 6 gr Para-toluidin mit absol. Blausäure im Druckrohr erhitzte, entstand eine krystallinische Abscheidung, die in der sonst üblichen Weise weiter verarbeitet, ein Gemisch aus einem weissen, das Hauptprodukt bildenden Körper und einer gelben in Nadeln krystallisierten Verbindung lieferte. Die weisse Verbindung ist der bei 205° schmelzende Homologe des Rhombergschen Körpers und wird durch Auskochen mit Alkohol rein erhalten. Aus dem Alkohol fällt beim Erkalten zunächst eine geringe Menge des weissen Körpers aus, dann aber krystallisiert in feinen gelben Nadeln Benzoïnparatoluid (N-haltig, Schmp. 145°).

Wie man auch ohne diesen experimentellen Befund annehmen müsste, tritt also bei der Bildung des Rhombergschen Körpers und der homologen para-toluidin-Verbindung aus Benzoïn, zunächst ein Molekül des Amins mit letzterem in Reaktion. Im weiteren Verlauf des Prozesses entsteht dann aus der Benzoïnanilidoverbindung unter dem Einfluss von Blausäure und einem zweiten Molekül des Amins die betreffende Cyanhydrobenzoïnverbindung.

II.

Diorthotoluidocyanhydrobenzoïn.

Das Hydrocyanbenzyliden-orthotoluidin wurde anfangs, wie die andern bisher als Ausgangsmaterialien verwendeten

Nitrile durch Behandeln der Benzylidenverbindung des ortho-toluidins mit absoluter Blausäure dargestellt. Später wurde für die Darstellung grösserer Mengen diese Methode aufgegeben, da die Körper auch in guter Ausbeute erhalten werden, wenn man nach Tiemann und Piest[34]) statt mit abs. Blausäure mit Cyankalium und Salzsäure arbeitet.

Ich habe das durch Zusammengeben molekularer Mengen Benzaldehyd und Ortho-toluidin unter Erwärmen und Wasseraustritt als gelbes Oel entstehende Benzyliden-orthotoluidin ohne weitere Reinigung in Alkohol gegeben. Auf Zusatz einer wässrigen Lösung der $1^1/_2$ fachen berechneten Menge KCN fällt das Oel grösstenteils wieder aus. (Die in reinem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur festen Benzylidenanilin und Benzylidenparatoluidin fallen auch als Oele aus) Unter kräftigem Schütteln, so dass das Oel als eine feine Emulsion in der Flüssigkeit suspendiert war, wurde allmählich conc. Salzsäure, etwas weniger als zur Zersetzung des angewandten Cyankaliums nötig, zugegeben. Trotz der starken Erwärmung entweicht verhältnismässig wenig Blausäure und beim Erkalten scheidet sich, teils als Oel, das bald erstarrt, teils in Krystallen die Hydrocyan-verbindung ab.

Ich habe so aus 180 gr rohem Benzylidenortho-toluidin, 400 gr Alkohol, 80 gr KCN (berechnet 60 gr) in 160 gr Wasser und 103 gr conc. Salzsäure von 38 % ungefähr 100 gr Hydrocyanbenzylidenorthotoluidin erhalten. Die Ausbeute an den entsprechenden Verbindungen des Anilins und para-toluidins sind besser, doch ist auch in diesem Fall die Darstellung mit KCN und Salzsäure rationeller als die Anwendung von abs. Blausäure. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird aus dem Rohprodukt eine vollkommen weisse und schon sehr reine Krystallisation erhalten, die bei 75° schmilzt. Denselben Schmelzpunkt geben Sachs und Goldmann für ihr durch Erhitzen von Benzaldehydcyanhydrin und Orthotoluidin im Druckrohr

[34]) Tiemann und Piest, Ber. 15, 2028.

erhaltenes Produkt (Cyanobenzylorthotoluidin[35]) an. Die Einwirkung von Aetzkali auf das Hydrocyanbenzylidenorthotoluidin führte zu folgenden Ergebnissen.

30 gr Hydrocyanbenzylidenorthotoluidin wurden mit 70 gr Alkohol 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und während dieser Zeit eine Lösung von 4 gr KHO in wenig Wasser zugegeben. Nach achttägigem Stehen wurde der Kolbeninhalt auf einen Saugtrichter gebracht und abgesaugt. Der Rückstand auf dem Saugtrichter wurde mit Alkohol und heissem Wasser gewaschen.

Auf diese Weise erhielt ich 7 gr eines gelbgrünen Körpers, der in kaltem Alkohol nur in Spuren, in heissem Alkohol schwer löslich ist. Die Krystallisation aus Alkohol erscheint unter dem Mikroskop einheitlich und schmilzt konstant und ohne Zersetzung zwischen 177—178°. Erhitzt man ungefähr 10° über den Schmelzpunkt, so tritt unter Gelbfärbung Gasentwicklung ein. Die grünliche Färbung des Produktes ist auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol nicht zu entfernen, dieselbe ist jedoch nicht Eigenfarbe.

Die Verbindung ist besonders in der Hitze reichlich in Essigester löslich. Versetzt man eine solche Lösung mit Alkohol, so fällt der Körper in schönen sechsseitigen Blättchen (unter dem Mikroskop gesehen) aus, die zuweilen jetzt schon, sicher nach Wiederholung der Krystallisation, rein weiss sind.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,0897 gr Substanz lieferten 0,0580 gr Wasser und 0,2728 gr Kohlensäure.

0,2036 gr Substanz lieferten 19,8 ccm Stickstoff bei t = 21° und b = 733 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{29}H_{27}N_3$
H = 7,13 %	H = 6,48 %
C = 82,97 %	C = 83,45 %
N = 10,65 %	N = 10,07 %.

[35]) Sachs und Goldmann, Ber. 34, 502.

Zur weiteren Untersuchung der Verbindung wurde dann die Reaktion auf die Benzilverbindung ausgeführt. Hierbei wird Blausäure abgespalten und man erhält gelbe Krystalle, die bei 141° schmelzen.

Die analoge Entstehung und das Aussehen dieser Krystalle liessen nicht daran zweifeln, das eine, dem Benzildianil homologe Ortho-toluidinverbindung vorlag. Da jedoch das Benzildi-ortho-tolil in der Literatur noch nicht beschrieben wurde, war eine Schmelzpunktvergleichung zur Identifizierung nicht möglich und ich habe daher, nachdem ich festgestellt hatte, dass beim Kochen der gelben Krystalle vom Schmp. 141° mit Alkohol und conc. Salzsäure Benzil entsteht und in dem Filtrat hiervon beim Uebersättigen mit Natronlauge der Geruch des orthotoluidins auftritt, eine N-Bestimmung ausgeführt.

0,0922 gr Substanz gaben 6,7 ccm Stickstoff bei t = 22° und b = 714 mm.

Gefunden:	Berechnet:
N = 7,70%	N = 7,22%.

Hiernach ist sicher festgestellt, dass der durch Einwirkung von KHO auf Hydrocyanbenzyliden-orthotoluidin erhaltene Körper beim Kochen in Phenol in Benzildiorthotolil übergeht.

Bei Einwirkung von Na-alkoholat statt KHO, auf Hydrocyanbenzyliden-ortho-toluidin wurde der Körper vom Schmp. 177° nicht erhalten. Als ich zu einer Lösung von 10 gr des Nitrils bei gewöhnlicher Temperatur die erkaltete Lösung von 1 gr Na in abs. Alkohol gab, wurde die Flüssigkeit gelb und in den nächsten Tagen schied sich in ganz geringer Menge ein weisser Körper ab. Nach ungefähr 4 Wochen begann die Krystallisation eines gelben Körpers, der sich allmählich vermehrte und in geringer Menge mit einem weissen Produkt durchsetzt war. Nach 3 Monaten wurde filtriert. Der weisse Körper konnte durch Waschen mit

Wasser getrennt werden und war Cyannatrium. Das gelbe Produkt (7 gr) schmolz auch aus Alkohol oder Essigester umkrystallisiert unscharf zwischen 140 und 170⁰.

Beim Umkrystallisieren aus Essigester wurden folgende Erscheinungen beobachtet. Aus der heissen Lösung schied sich ein geringer Teil krystallisiert ab (Schmp. 140 bis 170⁰). Nach einigen Tagen waren diese Krystalle verschwunden und nach Verlauf von 8 Tagen, während deren der Essigester grösstenteils verdunstet war, hatten sich auffallend grosse, gelbe Krystalle gebildet, die nach ihrem Schmelzpunkt (141⁰), ihrem Verhalten beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure Benzildiortho-tolil waren.

Hieraus ist ersichtlich, dass durch das Na-alkoholat tatsächlich eine Vereinigung zweier Moleküle des Nitrils stattfindet und vielleicht vorübergehend der Homologe des Rhombergschen Körpers gebildet wird, dem Na-alkoholat Blausäure entzieht, so dass die Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_4CH_3 \\ \quad\quad\; | \\ C_6H_5C{=}NC_6H_4CH_3 \end{array} \quad \text{entsteht.}$$

Diese Verbindung geht dann in die Benzilverbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}NC_6H_4CH_3 \\ \quad\quad\; | \\ C_6H_5C{=}NC_6H_4CH_3 \end{array} \quad \text{über.}$$

Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse ist mir bis jetzt wegen der langen Zeit, die die Wiederholung der Versuche erfordert, nicht möglich gewesen. Ich erinnere nur noch daran, dass auch bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den Rhombergschen Körper unter Blausäureabspaltung ein analoger Körper entsteht.

Versuche die dem Rhombergschen Körper homologe Verbindung auch nach den beiden anderen Bildungsweisen desselben darzustellen, hatten hier in einem Fall ein negatives Ergebnis.

Als ich 10 gr Hydrocyanbenzylidenorthotoluidin mit 4 gr KCN verrieben und mit einer alkoholischen Lösung von 10 gr Benzylidenorthotoluidin versetzt, sich selbst überliess, wurde die Flüssigkeit zwar wie sonst rot, aber auch nach 3 Wochen hatte die Bildung der bei 177° schmelzenden Verbindung noch nicht stattgefunden. Dagegen entstand das Diorthotoluidocyanhydrobenzoïn ganz analog wie die beiden bisher beschriebenen Verbindungen, durch Erhitzen von Benzoïn mit Ortho-toluidin, salzsaurem Ortho-toluidin und absol. Blausäure.

Die Unmöglichkeit ein dem Benzoïnanilid entsprechendes Benzoïnortho-toluid als eine gut definierte Substanz zu erhalten, war, wie ich schon früher erwähnt habe, die Veranlassung geworden, den Rhombergschen Körper und dessen Homologe vom Benzoïn ausgehend synthetisch darzustellen

Ueber die Einwirkung von Ortho-toluidin auf Benzoïn berichtet Voigt[36]), dass es ihm unmöglich gewesen sei, ein Einwirkungsprodukt der beiden Verbindungen zu erhalten. Bezugnehmend auf diese Mitteilung schreibt Bandrowsky[37]):

„Orthotoluidin und Benzoïn lassen sich sehr leicht zu einem Condensationsprodukt verbinden und ich lasse die Darstellung desselben nur deswegen folgen, weil Voigt in seiner Abhandlung bemerkt, dass es ihm, aus diesen Körpern ein Condensationsprodukt darzustellen, nicht gelungen ist."

Hierdurch veranlasst habe ich in verschiedenster Weise diese Verbindung aus Benzoïn und Ortho-toluidin zu erhalten gesucht, doch stets ohne Erfolg. Da Bandrowsky an anderer Stelle derselben Veröffentlichung bei der Mitteilung über die Darstellung des Benzilmonoorthotolils angibt, unter den Nebenprodukten die entsprechende paratoluidin-Verbindung gefunden zu haben, dessen Anwesenheit auf die Unreinheit des angewandten ortho-toluidins zurückzuführen sei, muss man wohl annehmen, dass Bandrowsky im obigen Fall ebenfalls die Para-toluidinverbindung erhalten hat,

[36]) Voigt, J. f. pr. Chem. 34, 16.

[37]) Bandrowsky, W. Monatshefte (1888) 9, 693.

besonders da der angegebene Schmelzpunkt 141° (145°) diese Vermutung nur bestätigt.

Ich habe dann 5 gr Benzoïn, 3 gr salzs. Orthotoluidin und 6 gr Ortho-toluidin mit absoluter Blausäure 2 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt und als Reaktionsprodukt 3—4 gr eines krystallinischen Niederschlages erhalten, der auf dieselbe Weise verarbeitet, wie dies in analogen Fällen schon öfter beschrieben worden ist, eine Verbindung von ganz denselben Eigenschaften liefert, wie sie der aus Hydrocyanbenzylidenorthotoluidin und Aetzkali erhaltene Körper besitzt. Auffallend ist, dass das Rohprodukt trotz der andern Darstellung dieselbe gelbgrüne Färbung besitzt. Durch Versetzen der Essigesterlösung mit Alkohol wird es ebenfalls weiss erhalten und gibt bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1389 gr Substanz lieferten 0,0880 gr Wasser und 0,4223 gr Kohlensäure.

0,1321 gr Substanz gaben 12,2 ccm Stickstoff bei t = 17° und b = 734 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{29}H_{27}N_3$:
H = 7,05 %	H = 6,48 %
C = 82,94 %	C = 83,45 %
N = 10,30 %	N = 10,07 %.

III.

Dimetatoluidocyanhydrobenzoïn.

Das zur Darstellung dieser Verbindung zunächst nötige Benzylidenmetatoluidin wird nach Analogie seiner Isomeren aus molekularen Mengen Benzaldehyd und Metatoluidin erhalten. Es ist ein blassgelber Körper, ähnlich dem Benzylidenparatoluidin, der in Alkohol leicht löslich ist und aus diesem umkrystallisiert bei 31° schmilzt. Durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit absoluter Blausäure oder Behandeln derselben mit Cyankalium und Salzsäure

wurde das Hydrocyanbenzyliden-metatoluidin dargestellt. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 97—98°. Den nämlichen Schmelzpunkt geben Sachs und Goldmann[38]) für Cyanobenzylmetatoluidin an.

Lässt man auf Hydrocyanbenzylidenmetatoluidin Aetzkali einwirken, wie es in den bisher behandelten Fällen geschah, so entsteht ebenfalls eine Verbindung, die zur Klasse des Rhombergschen Körpers gehört.

Man erhält nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol aus 10 gr Hydrocyanbenzylidenmetatoluidin 3—4 gr eines Produktes, das bei 172° schmilzt. Seine Krystallisation aus heissem Alkohol, in dem es ziemlich löslich ist, schmilzt konstant bei 174° und zwar ohne Gasentwicklung; diese tritt erst ein, wenn man nach dem Schmelzen die Temperatur noch um 10° steigert. In Essigester und Benzol löst sich die Verbindung selbst bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge. Versetzt man die Essigesterlösung mit Alkohol, so erhält man eine besonders schöne Krystallisation, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 174° liegt. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator verbrannt, lieferten

0,2308 gr Substanz 0,1421 gr H_2O und 0,703 gr Kohlensäure und

0,2126 gr Substanz lieferten 21,1 ccm Stickstoff bei t = 20° und b = 723 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{29}H_{27}N_3$:
H = 6,84%	H = 6,48%
C = 83,10%	C = 83,45%
N = 10,62%	N = 10,07%.

Die Reaktion auf die Benzylverbindung lieferte in diesem Fall gelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren zwischen 109 und 110° lag. Beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure wird ihre Lösung blassgelb und beim Erkalten krystallisiert Benzil. Das Filtrat hiervon entwickelt nach dem Zusatz von überschüssiger Natronlauge

[38]) Sachs und Goldmann, Ber. 35, 3332.

Geruch nach Metatoluidin. Eine Stickstoffbestimmung[39]) ergab in 0,1610 gr Substanz 11,6 ccm Stickstoff bei t = 18° b = 714 mm aus 0,1610 gr Substanz.

Gefunden:	Berechnet für $C_{28}N_2H_{24}$:
N = 7,82 %	N = 7,22 %.

Hieraus geht hervor, dass die aus Hydrocyanbenzylidenmetatoluidin und Aetzkali erhaltene Verbindung sich beim Kochen mit Phenol unter Blausäureabspaltung in Benzildimetatolil umwandelt Unter Berücksichtigung ihrer Bildungsweise, ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften muss man sie also als das gewünschte Dimetatoluidocyanhydrobenzoïn ansprechen.

Wie das isomere Diparatoluidocyanhydrobenzoïn habe ich die Meta-toluidin-Verbindung auch durch Einwirkung von Cyankalium auf molekulare Mengen Benzylidenmetatoluidin und dessen Hydrocyanverbindung darstellen können:

Aus 5 gr Hydrocyanbenzylidenmeta-toluidin, 4,5 gr Benzylidenmeta-toluidin und 3 gr Cyankalium erhielt ich nach 8 Tagen 6 gr eines weissen krystallinischen, gleichartig aussehenden Produktes vom Schmelzpunkt 170 bis 174°, das nach dem Umkrystallisieren bei 174° schmolz und alle Eigenschaften der schon beschriebenen Metatoluidin-Verbindung zeigte.

Abweichend von den in den entsprechenden Fällen gemachten Beobachtungen verlief dagegen der Versuch, das Dimetatoluidocyanhydrobenzoïn auch durch Einwirkung von Metatoluidin, salzsaurem Metatoluidin und absoluter Blausäure auf Benzoïn darzustellen. Neben Salmiak und kleinen Mengen einer gelben bei 164° schmelzenden Verbindung wurde hierbei als Hauptprodukt ein in seinen Eigenschaften gänzlich von den bisher erhaltenen Produkten verschiedener, gegen 90° schmelzender Körper gebildet, der zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht werden wird.

[39]) Auch bei Darstellung grösserer Mengen der Benzilverbindung empfiehlt es sich in Phenol zu kochen.

Dimetatoluidocyanhydrobenzoïn konnte dagegen auch bei sorgfältigster Untersuchung der Reaktionsprodukte nicht gefunden werden.

Da die Bildung des Dimetatoluidocyanhydrobenzoïns nicht eintritt, wenn man direkt Benzoïn der Einwirkung von Blausäure und meta-toluidin unterwirft, so versuchte ich noch, ob sich die Bildung desselben vielleicht ermöglichen lassen würde, wenn man vom Benzoïnmetatoluid ausgeht.

Die Darstellung des Benzoïnmeta-toluids gelang ohne besondere Schwierigkeiten, als ich ebenso wie bei der Darstellung des Benzoïnanilids verfuhr. Es scheint jedoch, um nicht schwer zu trennende Gemische von Benzoïn und Benzoïnmeta-toluid zu erhalten, nötig zu sein, dass man mehr als die molekulare Menge Meta-toluidin anwendet und gegen 3 Stunden auf 180—200° erhitzt. Der Rohrinhalt wird dann, wie für die Darstellung des Benzoïnanilids angegeben wurde, verarbeitet und ergibt bei Anwendung von 20 gr Benzoïn und 12 gr Toluidin 23 gr eines Produktes, das aus Methylalkohol, in dem es schwer löslich ist, bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert, bei 127° schmilzt. Das mit Methylalkohol mehrmals ausgekochte Rohprodukt hat denselben Schmelzpunkt.

Bei der Analyse lieferten 0,1512 gr Substanz 0,0920 gr Wasser und 0,4634 gr Kohlensäure, ferner

0,1880 gr Substanz 9,3 ccm Stickstoff bei t = 21° und b = 730 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{19}NO$:
H = 6,74%	H = 6,31%
C = 83,59%	C = 83,72%
N = 5,37%	N = 4,65%.

Das salzsaure Salz des Benzoïnmetatoluids krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in rhombischen Blättchen und schmilzt zwischen 200 und 205°. Durch heisses Wasser wird das Salz unter Bildung von Benzoïntoluid gelb.

Zum Zwecke der Gewinnung des Dimetatoluidocyanhydrobenzoïns erhitzte ich 5 gr dieses Benzoïnmetatoluids mit 3 gr Meta-toluidin, 3 gr salzsaurem Meta-toluidin und abs. Blausäure im Druckrohr auf 100°. Aber trotz der Anwendung des Benzoïnmeta-toluids entstand wieder Ammoniumchlorid (als weisser Niederschlag im Rohr enthalten) und jener oben erwähnte fremdartige Körper, der gegen 90° schmilzt. Andere Reaktionsprodukte waren nicht zu finden Die zweite zum Rhombergschen Körper führende Synthese scheint also zur Darstellung des Dimetatoluidocyanhydrobenzoïns nicht anwendbar zu sein.

IV.

Versuche zur Darstellung der dem Rhombergschen Körper entsprechenden Verbindungen des α-meta-Xylidins, para-Xylidins und ps-Cumidins.

Nachdem es mir gelungen war, Verbindungen zu erhalten, in denen der Anilinrest des Rhombergschen Körpers durch die Toluido-Gruppe ersetzt ist, beabsichtigte ich, entsprechende Verbindungen unter Verwendung des α-m-Xylidin, para-Xylidin und ps-Cumidin darzustellen.

Die Benzylidenverbindungen dieser drei Amine entstehen, wenn man dieselben bei gewöhnlicher Temperatur mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd zusammenbringt. Das Benzyliden-ps-cumidin ist, wie das Benzyliden-α-m-xylidin ein gelbes Oel. Mit para-Xylidin dagegen bildet Benzaldehyd eine aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisierende Verbindung[40]), die bei 100° schmilzt.

Die Blausäureadditionsprodukte der beiden Xylidinbasen und des Benzyliden-ps-cumidins wurden erhalten, indem ich ihre ätherische Lösung mit überschüssiger absol. Blausäure versetzte. Da das Hydrocyanbenzyliden-metaxylidin auch mit KCN und Eisessig zu erhalten war, zweifle

[40]) Pflug, Ann. 255, 169.

ich nicht, dass in den anderen Fällen die Behandlung mit Cyankalium und Salzsäure oder Eisessig auch zum Ziele führen würde.

Die drei Hydrocyanverbindungen sind durch ganz ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Besonders beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man die Verbindungen in grossen gut ausgebildeten Krystallen.

Die alkoholische Lösung der drei Nitrile riecht nach Blausäure und wird durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, oder rascher beim Kochen, gelb. Bei den heissen Lösungen der anderen bisher dargestellten Nitrile macht sich zwar auch der Geruch nach Blausäure bemerkbar, doch ist die Neigung, Blausäure abzuspalten bei den erst genannten Verbindungen entschieden grösser.

Aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert schmilzt das

Hydrocyanbenzyliden-α-m-xylidin bei 80°
„ -para-xylidin „ 84°
„ -ps-cumidin „ 98°.

Die Elementaranalyse dieser drei Verbindungen gab folgende Zahlen:

Hydrocyanbenzyliden-α-meta-xylidin:
0,1822 gr Substanz gaben 0,1193 gr Wasser und 0,5409 gr Kohlensäure. 0,1900 gr Substanz gaben 20,4 ccm Stickstoff bei 735 mm Bar. und 12°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2$:
H = 7,24%	H = 6,78%
C = 80,96%	C = 81,36%
N = 12,32%	N = 11,87%.

Hydrocyanbenzyliden-para-Xylidin (Nadeln):
0,1179 gr Substanz gaben 0,0774 gr Wasser und 0,3503 gr Kohlensäure. 0,1584 gr Substanz lieferten 17,6 ccm Stickstoff bei 17° und 728 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2$:
H = 7,20%	H = 6,78%
C = 81,00%	C = 81,36%
N = 12,31%	N = 11,87%.

Hydrocyanbenzyliden-ps-cumidin:
0,1611 gr Substanz lieferten 0,1097 gr Wasser und 0,4792 gr Kohlensäure. 0,1836 gr gaben 20,4 ccm Stickstoff bei 23° und 715 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2$:
H = 7,57%	H = 7,20%
C = 81,13%	C = 81,60%
N = 11,76%	N = 11,20%.

Das Hydrocyanbenzylidenpara-xylidin zeigt einen auffallenden Dimorphismus, den ich nicht unerwähnt lassen möchte. Dasselbe wird zunächst aus Aether in gut ausgebildeten, monoklin aussehenden Prismen mit glatten Flächen erhalten. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol entstehen anfangs Prismen derselben Form mit gestreiften Flächen. Ein nicht unbeträchtlicher Teil fällt aber in langen weissen Nadeln aus. Krystallisiert man die aus Alkohol erhaltenen Prismen nochmals mit Alkohol um, so verwandelt sich eine weitere Menge derselben in Nadeln. Andererseits wurde auch einige Male beobachtet, dass eine Lösung der Nadeln in heissem Alkohol anfangs Prismen abscheidet, doch trat diese Erscheinung nicht immer ein und es war mir nicht möglich, die Bedingungen festzustellen, unter denen eine der beiden Formen bestimmt entsteht.

Sowohl aus den Nadeln als auch aus den Prismen, die beide genau denselben Schmelzpunkt haben, bildet sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali das bei 100° schmelzende Benzyliden-para-xylidin. Löst man in conc. Schwefelsäure und erwärmt schwach, so entsteht aus beiden Körpern eine bei 177° schmelzende Verbindung[41]), die sich aus der mit Wasser verdünnten schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Amoniak abscheidet und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, dass in den

[41]) Wahrscheinlich das durch Verseifen der Nitril-Gruppe entstandene Säureamid.

Nadeln und Prismen zwei krystallographisch verschiedene Ausbildungsformen ein und derselben Verbindung vorliegen.

Die Einwirkung von alkoholischem Aetzkali auf die drei Nitrile führte in keinem Fall zu einer dem Rhombergschen Körper homologen Verbindung.

Die Versuche wurden in derselben Weise wie früher ausgeführt. Nach achttägigem Stehen bestand jedoch das von der alkoholischen Flüssigkeit nicht gelöste, entweder aus unverändertem Nitril, das mit Krystallen von Cyankalium durchsetzt war, oder aus letzterem allein. Das Hydrocyanbenzyliden-para-xylidin war durch den Einfluss des Kalis in Benzylidenparaxylidin verwandelt worden, und es war daher anzunehmen, dass in dem rotgelben Oel, das sich auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Filtrat der beiden andern Versuche abscheidet, ebenfalls die betreffende Benzylidenverbindung enthalten war, besonders da auf Zusatz von verd. Schwefelsäure Geruch nach Benzaldehyd auftrat. Die Anwesenheit der Benzylidenverbindungen durch Ueberführung in die Hydrocyanverbindungen nachzuweisen, gelang nicht; vielleicht nur deshalb nicht, weil schmierige Zersetzungsprodukte die Hydrocyanverbindung am krystallisieren hinderten.

Er war nun noch zu untersuchen, ob in Fällen, in denen Aetzkali aus den Hydrocyanverbindungen der Benzylidenbasen keine Cyanhydrobenzoïnverbindung entstehen lässt, diese nach den andern beiden Bildungsweisen des Rhombergschen Körpers zu erhalten sei.

Die Einwirkung von Cyankalium auf die Benzylidenverbindung und deren Blausäureadditionsprodukt habe ich an den entsprechenden Verbindungen der beiden Xylidine studiert und festgestellt, dass auch nach mehrwöchiger Einwirkung des Cyankaliums eine Reaktion im gewünschten Sinne nicht stattfindet.

Nach der zweiten synthesischen Bindungsweise versuchte ich die Darstellung eines Di-α-m-xylidocyanhydrobenzoïns und habe, nachdem ich, vom Benzoïn ausgehend, nicht zu

dem gewünschten Resultat kam, das Benzoïn-α-m-xylid dargestellt, das genau wie für die Darstellung des Benzoïnmetatoluids angegeben wurde, gewonnen werden kann. Das erhaltene Produkt fällt in heissem Aethylalkohol gelöst beim Erkalten schön krystallisiert aus und schmilzt konstant zwischen 121 und 122°.

Eine Verbrennung der Substanz gab folgende Zahlen: 0,1528 gr lieferten 0,1012 gr Wasser und 0,4693 gr Kohlensäure, 0,2021 gr Substanz gaben 9,2 ccm Stickstoff bei 17° und 728 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{21}NO$:
H = 7,33%	H = 6,66%
C = 83,70%	C = 83,71%
N = 5,05%	N = 4,46%.

Als ich Benzoïn-α-m-xylid mit α-m-Xylidin, salzsaurem Xylidin und Blausäure erhitzte, erhielt ich als Reaktionsprodukt derbe Nadeln eines weissen Körpers, der bei 240 bis 250° unter Zersetzung schmolz und aus Wasser in feinen Nadeln krystallisierte. Diese Verbindung zeigte aber in keiner Beziehung Eigenschaften des Rhombergschen Körpers, so dass auch dieser Versuch nur ergab, dass bei Versuchen eine dem Dianilidocyanhydrobenzoïn entsprechende Verbindung des α-m-xylidins darzustellen, jede der sonst mit Erfolg angewandten Methoden versagt.

V.

Versuche zur Darstellung des Di-α-und Di-β-naphtalido-cyanhydrobenzoïn.

Die zur Synthese dieser Verbindungen erforderlichen Benzylidenderivate des α- und β-naphtylamins[42]) wurden durch Zusammengeben molekularer Mengen Benzaldehyd und Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt

[42]) Vergl. Beilstein 3. Aufl. III. 31.

und sodann in ätherischer Lösung durch Anlagerung von absoluter Blausäure in die Hydrocyanverbindungen übergeführt.

Das Hydrocyanbenzyliden-α-naphtylamin schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert bei 113—114°, die aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisierte β-Naphtylaminverbindung bei 118—120°. Fast die gleichen Schmelzpunkte geben Sachs und Goldmann an. Dieselben haben die genannten Verbindungen erhalten, indem sie Benzaldehydcyanhydrin mit den Naphtylaminen unter Druck erhitzten.

Die Einwirkung von alkoholischem Aetzkali auf Hydrocyanbenzyliden-α-naphtylamin führte nicht zu einer Verbindung der beabsichtigten Art.

Als ich dagegen Hydrocyanbenzyliden-β-naphtylamin in der schon öfter beschriebenen Weise mit alkoholischem Aetzkali behandelte, erhielt ich in wechselnden Ausbeuten, 20—40% vom Gewicht des Ausgangsmateriales (Aenderung der Versuchsbedingungen erhöht die Ausbeute nicht), ein in Alkohol fast unlösliches Produkt, das bei der Krystallisation aus Essigester einheitliche weisse Nadeln gibt, die zwischen 210 und 212° unter Gasentwicklung und Gelbwerden schmelzen.

Das im Vakuumexsiccator getrocknete Produkt gab bei der Verbrennung Zahlen, die auf das Di-β-naphtalidocyanhydrobenzoïn stimmen.

0,1240 gr lieferten 0,0684 gr Wasser und 0,3889 gr Kohlensäure und 0,1681 gr 13,5 ccm Stickstoff bei 19° und 729 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{35}H_{27}N_3$:
H = 6,13%	H = 5,52%
C = 85,57%	C = 85,89%
N = 8,80%	N = 8,59%.

Dass in der analysierten Substanz tatsächlich das Di-β-naphtalidocyanhydrobenzoïn vorliegt, wurde durch den Abbau zur Benzilverbindung sicher festgestellt.

Beim Kochen mit Phenol spaltet die Verbindung Blausäure ab und gibt einen gelben Körper, der aus Methylalkohol umkrystallisiert, in feinen Nadeln erhalten wird und bei 194° schmilzt. Durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure entsteht aus ihm Benzil. Die Stickstoff-Bestimmung zeigt, dass Benzil-di-β-naphtyl vorliegt.

0,1032 gr Substanz gaben 6,2 ccm Stickstoff bei t = 20° und b = 720 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{34}H_{24}N_2$:
6,49 %	6,09 %.

Die dem Rhombergschen Körper entsprechende β-Naphtylamin-Verbindung nach einer der anderen Bildungsweisen darzustellen, gelang in keinem Fall.